



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116457380 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202180074673.X

(22) 申请日 2021.10.29

(30) 优先权数据

63/107,522 2020.10.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/057289 2021.10.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/094236 EN 2022.05.05

(71) 申请人 普罗米鲁斯有限责任公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 P·坎达纳朗齐

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳

(51) Int.Cl.

C08F 230/08 (2006.01)

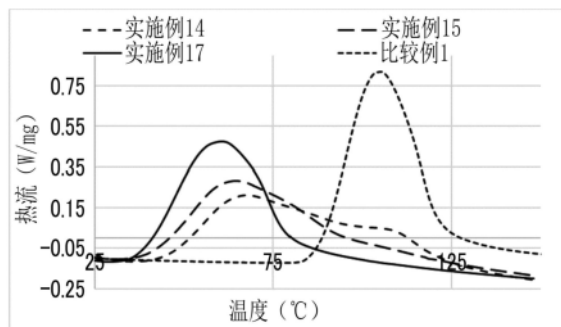
权利要求书16页 说明书38页 附图6页

## (54) 发明名称

储存寿命稳定且可本体聚合的改良型多环烯烃组合物

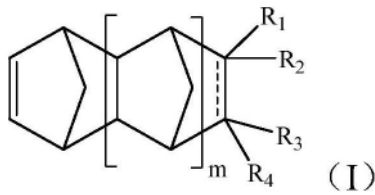
## (57) 摘要

根据本发明的实施方式涉及一种组合物,其含有一种以上的多环烯烃单体、根据需要的至少一种多官能烯烃单体及合适的溶剂,所述组合物显示出较长的储存寿命稳定性且仅在合适的温度进行本体聚合以提供三维绝缘产品。本发明的实施方式显示出至今未能实现的特性,例如低介电常数、低损耗特性及极高的热特性等。本发明的组合物可以进一步含有一种以上的有机或无机填充材料,该材料除了提供极低的介电特性以外,还提供改良的热机械特性。通常,所述组合物在室温下可稳定长达数周且仅在合适的高温下(例如通常在高于100℃的温度下)进行本体聚合。本发明的组合物可用于各种应用中,包括在毫米波雷达天线中作为绝缘材料等。



1. 一种成膜组合物,其含有:

a) 通式(I)的一种以上烯烃单体:



其中,

m为0、1或2的整数;

-----为单键或双键;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷氧基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_3$ - $C_{10}$ )环烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷氧基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷氧基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷氧基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基及全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_3$ )烷氧基组成的组;或者

$R_1$ 及 $R_2$ 中的一个与 $R_3$ 及 $R_4$ 中的一个和与它们所结合的碳原子一同形成可以具有一个以上双键的被取代或未被取代的( $C_5$ - $C_{14}$ )环、( $C_5$ - $C_{14}$ )双环或( $C_5$ - $C_{14}$ )三环;

b) 有机钯化合物,其选自由如下组成的组:

- 双(三苯基膦)二氯化钯(II);
  - 双(三苯基膦)二溴化钯(II);
  - 双(三苯基膦)二乙酸钯(II);
  - 双(三苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II);
  - 双(三环己基膦)二氯化钯(II);
  - 双(三环己基膦)二溴化钯(II);
  - 双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785);
  - 双(三环己基膦)双(三氟乙酸)钯(II);
  - 双(三对甲苯基膦)二氯化钯(II);
  - 双(三对甲苯基膦)二溴化钯(II);
  - 双(三对甲苯基膦)二乙酸钯(II);
  - 双(三对甲苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II);
  - 乙基己酸钯(II);
  - 二氯双(苄膦)钯(II);
  - 氯化钯(II);
  - 溴化钯(II);及
  - 双(三苯基膦)二氯化钯;
- c) 活化剂,其选自由如下组成的组:
- 四氟硼酸锂;

三氟甲磺酸锂；  
 四(五氟苯基)硼酸锂；  
 四(五氟苯基)硼酸锂乙醚络合物(LiFABA)；  
 四(五氟苯基)硼酸钠乙醚络合物(NaFABA)；  
 四(五氟苯基)硼酸三苯甲基乙醚络合物(tritylFABA)；四(五氟苯基)硼酸卓鎗乙醚络合物(tropyliumFABA)；四(五氟苯基)硼酸锂异丙醇络合物；  
 四苯基硼酸锂；  
 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸锂；  
 四(2-氟苯基)硼酸锂；  
 四(3-氟苯基)硼酸锂；  
 四(4-氟苯基)硼酸锂；  
 四(3,5-二氟苯基)硼酸锂；  
 六氟磷酸锂；  
 六苯基磷酸锂；  
 六(五氟苯基)磷酸锂；  
 六氟砷酸锂；  
 六苯基砷酸锂；  
 六(五氟苯基)砷酸锂；  
 六(3,5-双(三氟甲基)苯基)砷酸锂；  
 六氟铋酸锂；  
 六苯基铋酸锂；  
 六(五氟苯基)铋酸锂；  
 六(3,5-双(三氟甲基)苯基)铋酸锂；  
 四(五氟苯基)铝酸锂；  
 三(九氟联苯)氟铝酸锂；  
 (辛氧基)三(五氟苯基)铝酸锂；  
 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)铝酸锂；  
 甲基三(五氟苯基)铝酸锂；及  
 四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；以及

d) 溶剂,其选自包括水、邻-二甲苯、对-二甲苯、间-二甲苯、苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,4-三氟苯、1,3,5-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、1,2,4,5-四氟苯、五氟苯、六氟苯、甲苯、乙苯、三氟甲苯、五氟乙苯、氯苯、硝苯、1,4-二噁烷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、呋喃、四氢呋喃、二乙醚、二甲氧乙烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酮、甲基乙基酮、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环戊烷、乙基环己烷、二溴甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷及其任意组合的混合物。

2. 根据权利要求1所述的成膜组合物,其中,

其中,

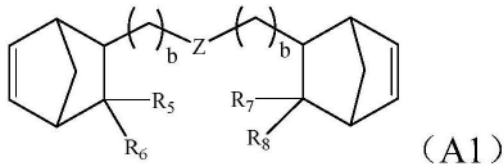
m为0或1;

-----为单键或双键；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、直链或支链( $C_4$ - $C_{16}$ )烷基、( $C_3$ - $C_{10}$ )环烷基、( $C_3$ - $C_{10}$ )环烯基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基组成的组；或者

$R_1$ 及 $R_2$ 中的一个与 $R_3$ 及 $R_4$ 中的一个和与它们所结合的碳原子一同形成可以具有一个以上双键的被取代或未被取代的( $C_5$ - $C_{14}$ )环、( $C_5$ - $C_{14}$ )双环或( $C_5$ - $C_{14}$ )三环。

3. 根据权利要求1所述的成膜组合物，其进一步含有选自自由如下组成的组中的化合物：  
通式(A1)的化合物：



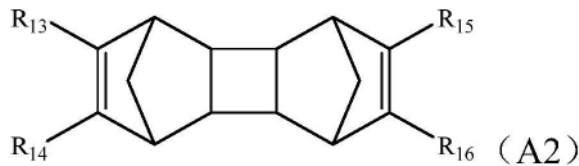
其中，

$b$ 为2~6的整数；

$Z$ 为键或 $R_9R_{10}SiOR_{11}R_{12}$ ，其中 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 及 $R_{12}$ 各自相同或不同，并且各自独立地选自由甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_6$ )烷基组成的组；

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组；及

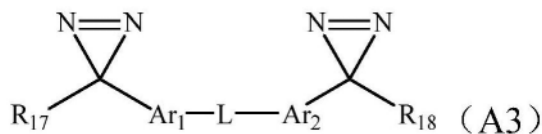
通式(A2)的化合物：



其中，

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及 $R_{16}$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组；及

通式(A3)的化合物：



其中，

$L$ 为键或者二价连结基或间隔基，其选自：

亚甲基、乙烯、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基、( $C_3$ - $C_{16}$ )环亚烷基、( $C_5$ - $C_8$ )杂环、( $C_6$ - $C_{12}$ )亚芳基、( $C_5$ - $C_{12}$ )杂亚芳基及 $-(CH_2)_cO(CH_2)_c-$ ，其中 $c$ 为1~6的整数，各 $CH_2$ 可以被甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基取代，其中亚甲基、乙烯或( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基中的氢部分可以被选自自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链全氟( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组中的基团取代；

$R_{17}$ 及 $R_{18}$ 相同或不同，并且各自独立地选自甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基，其中甲基、乙基或( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基中的氢部分可以被选

自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)全氟烷基组成的组中的基团取代；

Ar<sub>1</sub>及Ar<sub>2</sub>相同或不同,并且各自独立地选自可以被选自(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基中的基团取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)亚芳基或(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)杂亚芳基。

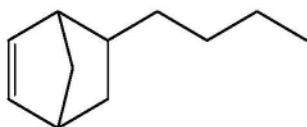
4. 根据权利要求1所述的成膜组合物,其中,  
所述通式(I)的单体选自自由如下组成的组:



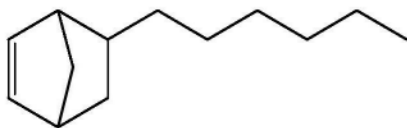
双环[2.2.1]庚-2-烯(降冰片烯或NB);



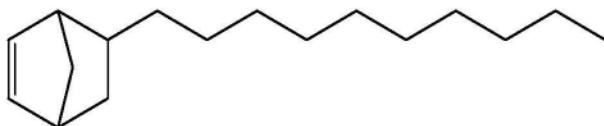
双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(降冰片二烯或NBD);



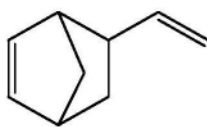
5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB);



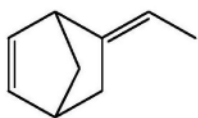
5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB);



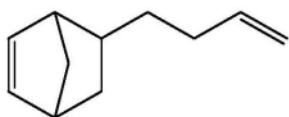
5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB);



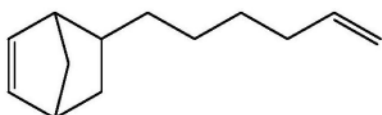
5-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯(VNB);



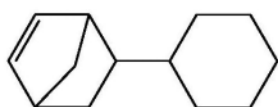
5-亚乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (ENB);



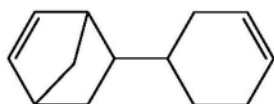
5-(丁-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (ButenyINB);



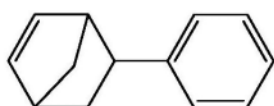
5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (HexenyINB);



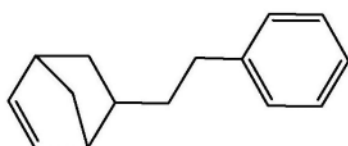
5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯 (CyHexNB);



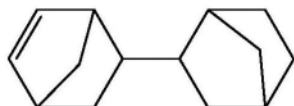
5-(环己-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (CyclohexeneNB);



5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯 (PhNB);



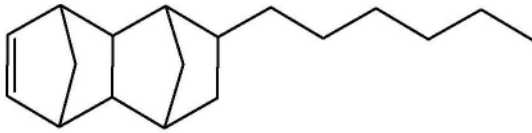
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (PENB);



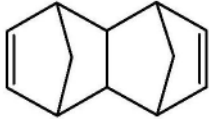
2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯) (NBANB);



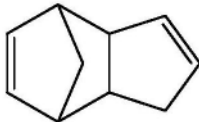
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TD);



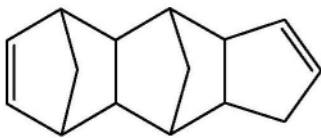
2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (HexTD);



1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TDD);

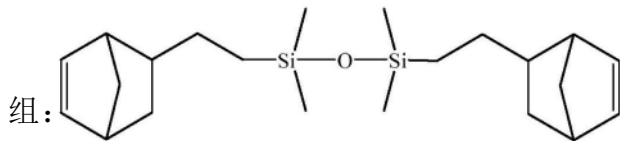


3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茚 (DCPD);及

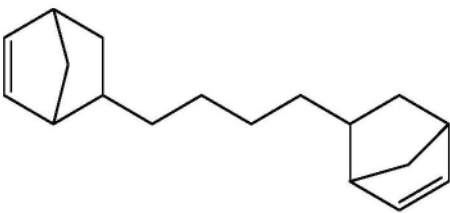


3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘 (CPD3)。

5. 根据权利要求3所述的成膜组合物,其中,所述通式(A1)的化合物选自由如下组成的

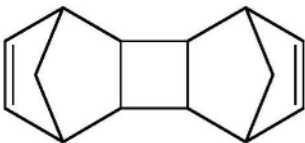


1,3-双(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 (NB C2DMSC2NB);及



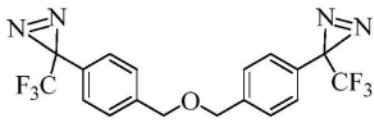
1,4-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁烷 (NBC4NB)。

6. 根据权利要求3所述的成膜组合物,其中,所述通式(A2)的化合物为

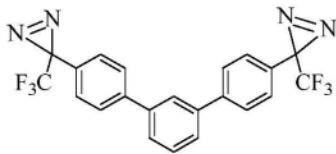


1,4,4a,4b,5,8,8a,8b-八氢-1,4:5,8-二甲桥联苯烯 ((NBD)2)。

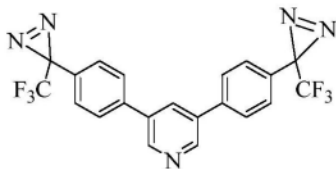
7. 根据权利要求3所述的成膜组合物,其中,  
所述通式(A3)的化合物选自由如下组成的组:



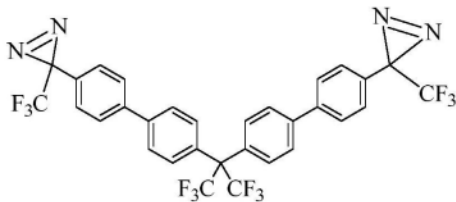
3,3'-((氧代双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶);



4,4'-双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)-1,1':3',1'-三联苯;



3,5-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)苯基)吡啶;



3,3'-((全氟丙烷-2,2-二基)双([1,1'-联苯基]-4',4-二基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶)。

8. 根据权利要求1所述的成膜组合物,其进一步含有无机填料。

9. 根据权利要求1所述的成膜组合物,其进一步含有有机填料。

10. 根据权利要求1所述的成膜组合物,其选自由如下组成的组:

5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TDD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯(PhNB)、1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TDD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PEN B)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三

环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

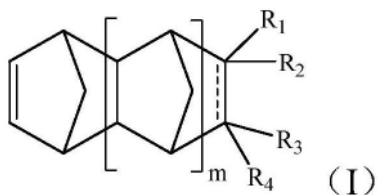
5-(环己-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(CyclohexeneNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；以及

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyhexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘(CPD3)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)。

11. 一种膜形成用套组,其包含组合物,所述组合物含有:

a) 通式(I)的一种以上烯烃单体:



其中,

m为0、1或2的整数;

====为单键或双键;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷氧基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_3$ - $C_{10}$ )环烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷氧基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷氧基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷氧基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基及全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_3$ )烷氧基组成的组;或者

$R_1$ 及 $R_2$ 中的一个与 $R_3$ 及 $R_4$ 中的一个和与它们所结合的碳原子一同形成可以具有一个以上双键的被取代或未被取代的( $C_5$ - $C_{14}$ )环、( $C_5$ - $C_{14}$ )双环或( $C_5$ - $C_{14}$ )三环;

b) 有机钯化合物,其选自由如下组成的组:

双(三苯基膦)二氯化钯(II);

双(三苯基膦)二溴化钯(II);

双(三苯基膦)二乙酸钯(II);

双(三苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II);

双(三环己基膦)二氯化钯(II)；  
双(三环己基膦)二溴化钯(II)；  
双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)；  
双(三环己基膦)双(三氟乙酸)钯(II)；  
双(三对甲苯基膦)二氯化钯(II)；  
双(三对甲苯基膦)二溴化钯(II)；  
双(三对甲苯基膦)二乙酸钯(II)；  
双(三对甲苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II)；  
乙基己酸钯(II)；  
二氯双(苄腈)钯(II)；  
氯化铂(II)；  
溴化铂(II)；及  
双(三苯基膦)二氯化铂；  
c) 活化剂,其选自由如下组成的组：  
四氟硼酸锂；  
三氟甲磺酸锂；  
四(五氟苯基)硼酸锂；  
四(五氟苯基)硼酸锂乙醚络合物(LiFABA)；  
四(五氟苯基)硼酸钠乙醚络合物(NaFABA)；  
四(五氟苯基)硼酸三苯甲基乙醚络合物(tritylFABA)；四(五氟苯基)硼酸卓鎊乙醚络合物(tropyliumFABA)；四(五氟苯基)硼酸锂异丙醇络合物；  
四苯基硼酸锂；  
四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸锂；  
四(2-氟苯基)硼酸锂；  
四(3-氟苯基)硼酸锂；  
四(4-氟苯基)硼酸锂；  
四(3,5-二氟苯基)硼酸锂；  
六氟磷酸锂；  
六苯基磷酸锂；  
六(五氟苯基)磷酸锂；  
六氟砷酸锂；  
六苯基砷酸锂；  
六(五氟苯基)砷酸锂；  
六(3,5-双(三氟甲基)苯基)砷酸锂；  
六氟铋酸锂；  
六苯基铋酸锂；  
六(五氟苯基)铋酸锂；  
六(3,5-双(三氟甲基)苯基)铋酸锂；  
四(五氟苯基)铝酸锂；

三(九氟联苯)氟铝酸锂;

(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸锂;

四(3,5-双(三氟甲基)苯基)铝酸锂;

甲基三(五氟苯基)铝酸锂;及

四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);以及

d)溶剂,其选自包括水、邻-二甲苯、对-二甲苯、间-二甲苯、苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,4-三氟苯、1,3,5-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、1,2,4,5-四氟苯、五氟苯、六氟苯、甲苯、乙苯、三氟甲苯、五氟乙苯、氯苯、硝苯、1,4-二噁烷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、呋喃、四氢呋喃、二乙醚、二甲氧乙烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酮、甲基乙基酮、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环戊烷、乙基环己烷、二溴甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷及其任意组合的混合物。

12. 根据权利要求11所述的套组,其中,

m为0;

====为单键;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、正丁基、正己基、环己基、环己烯基及降冰片基组成的组。

13. 根据权利要求11所述的套组,其中,

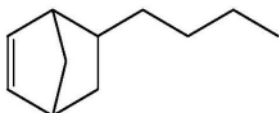
所述通式(I)的单体选自由如下组成的组:



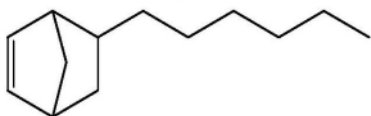
双环[2.2.1]庚-2-烯(降冰片烯或NB);



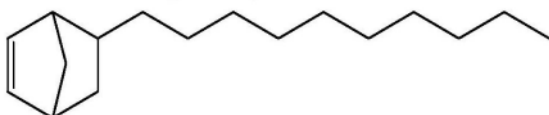
双环[2.2.1]庚-2,5-二烯（降冰片二烯或 NBD）；



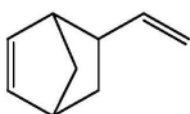
5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯（BuNB）；



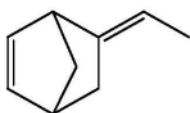
5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯（HexNB）；



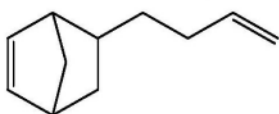
5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯（DecNB）；



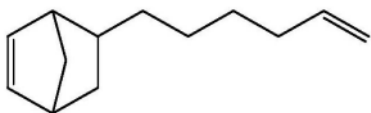
5-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯（VNB）；



5-亚乙基双环[2.2.1]庚-2-烯（ENB）；



5-（丁-3-烯-1-基）双环[2.2.1]庚-2-烯（ButenylNB）；



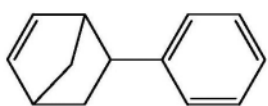
5-（己-5-烯-1-基）双环[2.2.1]庚-2-烯（HexenylNB）；



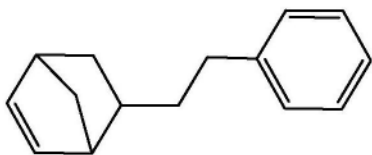
5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯（CyHexNB）；



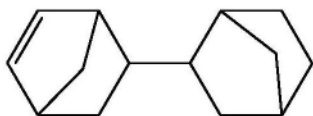
5-（环己-3-烯-1-基）双环[2.2.1]庚-2-烯（CyclohexeneNB）；



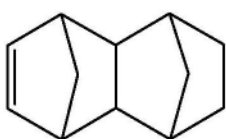
5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯 (PhNB);



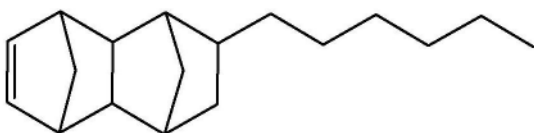
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (PENB);



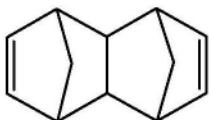
2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯) (NBANB);



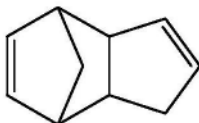
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TD);



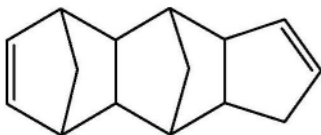
2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (HexTD);



1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TDD);



3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茚 (DCPD);及

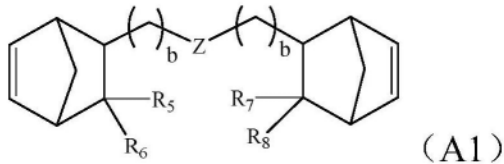


3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘 (CPD3)。

14. 根据权利要求11所述的套组,其进一步包含:

选自由如下组成的组中的化合物,

通式(A1)的化合物:



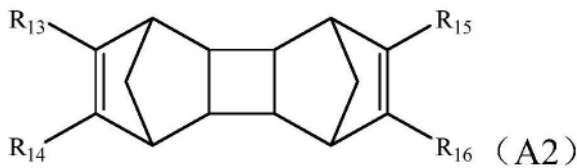
其中,

b为2~6的整数;

Z为键或 $R_9R_{10}SiOR_{11}R_{12}$ ,其中 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 及 $R_{12}$ 各自相同或不同,并且各自独立地选自由甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_6$ )烷基组成的组;

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组;

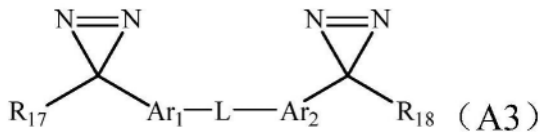
通式(A2)的化合物:



其中,

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及 $R_{16}$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组;及

通式(A3)的化合物:



其中,

L为键或者二价连结基或间隔基,其选自:

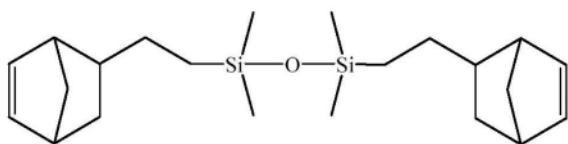
亚甲基、乙烯、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基、( $C_3$ - $C_{16}$ )环亚烷基、( $C_5$ - $C_8$ )杂环、( $C_6$ - $C_{12}$ )亚芳基、( $C_5$ - $C_{12}$ )杂亚芳基及 $-(CH_2)_cO(CH_2)_c-$ ,其中c为1~6的整数,各 $CH_2$ 可以被甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基取代,其中亚甲基、乙烯或( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基中的氢部分可以被选自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链全氟( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组中的基团取代;

$R_{17}$ 及 $R_{18}$ 相同或不同,并且各自独立地选自甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基,其中甲基、乙基或( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基中的氢部分可以被选自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{12}$ )全氟烷基组成的组中的基团取代;并且

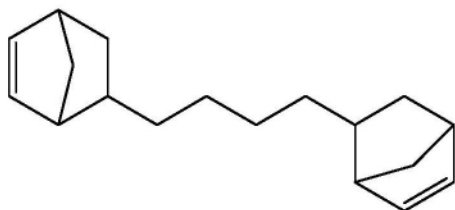
$Ar_1$ 及 $Ar_2$ 相同或不同,并且各自独立地选自可以被选自( $C_1$ - $C_4$ )烷基、( $C_1$ - $C_4$ )烷氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳氧基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_4$ )烷基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_4$ )烷氧基中的基团取代的( $C_6$ - $C_{12}$ )亚芳基或( $C_6$ - $C_{12}$ )杂亚芳基。

15. 根据权利要求14所述的套组,其中,

所述通式(A1)的化合物选自由如下组成的组:

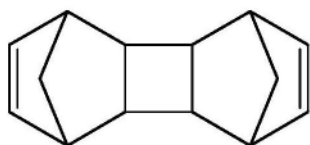


1,3-双(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NB C2DMSC2NB);及



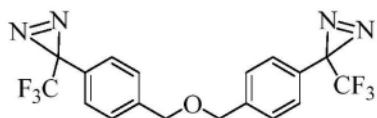
1,4-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁烷(NBC4NB)。

16. 根据权利要求14所述的套组,其中,  
所述通式(A2)的化合物为

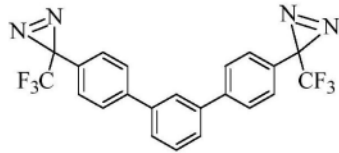


1,4,4a,4b,5,8,8a,8b-八氢-1,4:5,8-二甲桥联苯烯((NBD) 2)。

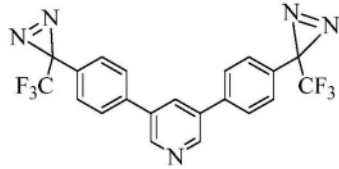
17. 根据权利要求14所述的套组,其中,  
所述通式(A3)的化合物选自由如下组成的组:



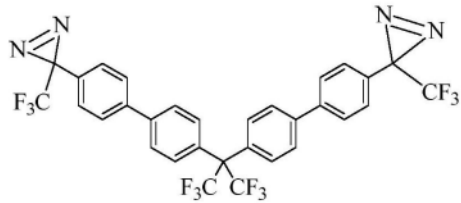
3,3'-((氧代双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶);



4,4'-双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)-1,1':3',1'-三联苯;



3,5-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)苯基)吡啶;



3,3'-((全氟丙烷-2,2-二基)双([1,1'-联苯基]-4',4-二基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶)。

18. 根据权利要求11所述的套组,其中,  
所述填料为无机填料。

19. 根据权利要求11所述的套组,其中,  
所述填料为有机填料。

20. 根据权利要求11所述的套组,其选自由如下组成的组:

5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TDD)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯(PhNB)、1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TDD)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PEN B)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钡(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯

(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785) 及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

5-(环己-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(CyclohexeneNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785) 及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；

1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785) 及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)；以及

5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyhexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘(CPD3)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785) 及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)。

## 储存寿命稳定且可本体聚合的改良型多环烯烃组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2020年10月30日提交的美国临时申请案第63/107,522号的权益,其全部内容通过引用并入本说明书中。

### 技术领域

[0003] 根据本发明的实施方式通常涉及一种组合物,其含有一种以上的多环烯烃单体、有机钪催化剂、活化剂及溶剂。所述组合物可以包括一种以上的多官能烯烃单体。所述组合物在环境条件下非常稳定,因此显示出长储存寿命稳定性。然而,所述组合物在合适的高温下瞬间进行本体聚合以形成显示出至今未能实现的低介电常数、低损耗特性及极高的热特性的三维绝缘产品。更具体而言,本发明涉及一种组合物,其含有一系列取代降冰片烯衍生物、溶剂及根据需要的一种以上的双官能单体化合物,所述组合物在特定有机钪化合物的存在下进行本体聚合以形成三维产品,例如膜,其显示出极高的玻璃化转变温度(可高达300°C以上),并显示出低介电常数(在10GHz的频率下小于2.4)及低损耗特性。因此,本发明的组合物可以在各种应用中用作绝缘材料,包括在各种汽车零件制造中使用的机电装置。

### 背景技术

[0004] 本领域众所周知,具有低介电常数(Dk)及低损耗(Df)绝缘材料在满足电器用品、汽车零件及其他应用的印刷电路板中非常重要。通常,在多数这类装置中,合适的绝缘材料必须在高频率(例如高于50GHz)下具有小于3的介电常数和小于0.002(或者小于0.001)的低损耗。并且,由于有机介电材料具有易于制造等优点,因此对开发有机介电材料的关注度与日俱增。

[0005] 然而,在开发满足所有要求的这类绝缘材料方面却面临着重大挑战。挑战的一为这类材料显示出在50~100ppm/K范围内的低热膨胀系数(CTE),这是因为考虑到从铜层剥离的情况。另一挑战为这类材料显示出极高的玻璃化转变温度( $T_g$ ),考虑到制造印刷电路板时利用的加工条件及装置有可能遇到的严苛条件(例如在汽车中使用毫米波雷达天线),因此玻璃化转变温度优选高于150°C或高于250°C。

[0006] 通过含有长侧链的降冰片烯衍生物如5-己基降冰片烯(HexNB)及5-癸基降冰片烯(DecNB)的加成聚合而形成的膜虽然由于其疏水性而具有低Dk及Df,但这些膜显示出高CTE(>200ppm/K)及低 $T_g$ 。例如,参考JP2016037577A及JP2012121956A。

[0007] 例如,在文献中也记载有具有低Dk/Df的聚合物如氟化聚乙烯、聚乙烯及聚苯乙烯,但这些聚合物显示出极低的玻璃化转变温度(可远低于150°C),因此作为有机绝缘材料均不合适。此外,在文献中也记载有如下内容:当加入被极性基(如酯基或醇基)取代的特定取代降冰片烯时,通常能够生成具有低CTE及高 $T_g$ 的聚合物。然而,由于这类基团在电磁场中的极化率,尤其在高频率下,这类基团的结合会使Dk及Df均变高。因此,被这类极性基取代的降冰片烯不适于形成本说明书中构想的绝缘材料。

[0008] 因此,仍需要开发一种新绝缘材料,其不仅显示出低介电特性,还显示出高热特

性。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种组合物,其含有一种以上的取代降冰片烯单体及多官能单体,所述组合物在进行本体聚合时提供一种具有至今未能实现的特性的绝缘材料。

[0010] 以下,对本发明的其他目的及进一步的适用范围进行详细说明。

### 发明内容

[0011] 令人惊讶的是,现已发现,通过使用含有上述通式(I)的一种以上单体、溶剂、有机钪化合物及活化剂(即助催化剂)的组合物,能够形成可获得至今未能实现的介电特性、热特性及其他增强特性的三维产品。在一些实施方式中,如本说明书中所记载,所述组合物可以进一步含有通式(A1)或(A2)或(A3)的至少一种多官能化合物。因此,本发明的组合物可用于制造多种电子器件、光学装置及光电子器件。更具体而言,本发明的组合物能够用作涂布材料、填充材料并用于形成各种三维产品,例如膜及其他固体产品。

[0012] 在本发明的另一方面,也提供一种套组,其包含本发明的组合物。

### 附图说明

[0013] 以下,参考下述附图和/或图像对根据本发明的实施方式进行说明。当提供附图时,该附图为本发明的各实施方式的简化部分,且仅用于例示目的。

[0014] 图1是表示在本发明的各实施方式中使用本说明书中所记载的一种类型的催化剂活化剂来获得的差示扫描量热法(DSC)热分析图。

[0015] 图2是表示在本发明的各实施方式中使用本说明书中所记载的另一种类型的催化剂活化剂来获得的差示扫描量热法(DSC)热分析图。

[0016] 图3是表示介电损耗因数(Df)与在由本发明的实施方式各种组合物形成的膜中存在的单体的残留%的相关图。

[0017] 图4是表示由本发明的实施方式的各种组合物形成的膜的各种固化温度下的介电损耗因数(Df)的条形图,其比较了输送到甲基环己烷(MCH)中的催化剂(例如Pd785)、输送到乙酸乙酯(EA)中的活化剂或助催化剂(例如DA NFABA)及输送到四氢呋喃(THF)中的催化剂和助催化剂。

[0018] 图5表示由本发明的实施方式的组合物形成的悬空膜(free-standing film)的紫外可见(UV-VIS)光谱。

[0019] 图6表示将本说明书中所记载的催化剂含有少量水的本发明的一实施方式与催化剂不含水的另一实施方式进行比较的差示扫描量热法(DSC)热分析图。

### 具体实施方式

[0020] 本说明书所使用的术语具有以下含义:

[0021] 若没有特别说明限于一个指示对象,则本说明书中使用的冠词“一个(a/an)”、“该(the)”包括多个指示对象。

[0022] 由于本说明书及说明书所附权利要求范围中所用的涉及成分的量、反应条件等的所有数字、数值和/或表述会在获得所述值时遇到各种测量不确定性,因此除非另有指明,

否则均应理解为在所有情况下由术语“约(about)”修饰。

[0023] 本说明书中公开的数值范围是连续的,且包括该范围的最小值及最大值,以及所述最小值与最大值之间的每一个值。此外,范围为整数时,包括所述范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外,提供多个范围来描述特征或特性时,可以合并所述范围。换言之,若没有特别说明,则本说明书中所公开的所有范围应理解为包括其所具有的任何范围及所有子范围。例如,从“1~10”的指定范围应视为包括最小值1与最大值10之间的任何范围及所有子范围。范围1~10的示例性子范围包括但不限于1~6.1、3.5~7.8、5.5~10等。

[0024] 本说明书中所使用的“烃基(hydrocarbyl)”是指含有碳原子及氢原子的基团,非限定性例子为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯基。术语“卤代烃基(halohydrocarbyl)”是指至少一个氢被卤素取代的烃基。术语“全卤烃基(perhalocarbyl)”是指所有的氢被卤素取代的烃基。

[0025] 本说明书中所使用的表述“烷基”是指具有规定碳原子数的饱和、直链或支链烃取代基。烷基的具体例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基等。衍生表述如“烷氧基”、“硫代烷基”、“烷氧基烷基”、“羟基烷基”、“烷基羰基”、“烷氧基羰基烷基”、“烷氧基羰基”、“二苯基烷基”、“苯基烷基”、“苯基羧基烷基”及“苯氧基烷基”应当相应地解释。

[0026] 本说明书中所使用的表述“环烷基”包括所有已知的环状基。“环烷基”的代表性例子包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。衍生表述如“环烷氧基”、“环烷基烷基”、“环烷基芳基”及“环烷基羰基”应当相应地解释。

[0027] 本说明书中所使用的表述“全卤代烷基”表示如上所定义的烷基,其中所述烷基中的所有氢原子均被选自氟、氯、溴或碘的卤素原子取代。例示性例子包括三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基及直链或支链七氟丙基、七氯丙基、七溴丙基、九氟丁基、九氯丁基、十一氟戊基、十一氯戊基、十三氟己基、十三氯己基等。衍生表述“全卤代烷氧基”应当相应地解释。应进一步注意的是,本说明书中所述的某些烷基可以部分被氟化,即,所述烷基中的仅一部分氢原子被氟原子取代,且应当相应地解释。

[0028] 本说明书中所使用的表述“酰基”应具有与“烷酰基”相同的含义,其也能够以结构表示为“R-CO-”,其中R为本说明书所定义的具有指定碳原子数的“烷基”。另外,“烷基羰基”应与本说明书所定义的“酰基”相同。具体而言,“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)酰基”应指甲酰基、乙酰基(acetyl或ethanoyl)、丙酰基、正丁酰基等。衍生表述如“酰氧基”及“酰氧基烷基”应当相应地解释。

[0029] 本说明书中所使用的表述“芳基”是指被取代或未被取代的苯基或萘基。被取代的苯基或被取代的萘基的具体例包括邻-甲苯基、对-甲苯基、间-甲苯基、1,2-二甲苯基、1,3-二甲苯基、1,4-二甲苯基、1-甲基萘基、2-甲基萘基等。“被取代的苯基”或“被取代的萘基”还包括本说明书中进一步定义或本领域中已知的任何可能的取代基。

[0030] 本说明书中所使用的表述“芳基烷基”是指如本说明书所定义的芳基进一步连接于如本说明书所定义的烷基。代表性例子包括苄基、苯乙基、2-苯丙基、1-萘甲基、2-萘甲基等。

[0031] 本说明书中所使用的表述“烯基”是指具有规定碳原子数且至少含有一个碳-碳双键的非环状、直链或支链的烃链,并且包括乙烯基和直链或支链的丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。衍生表述“芳基烯基”及5员或6员“杂芳基烯基”应当相应地解释。这些衍生表述

的例示性例子包括呋喃-2-乙炔基、苯基乙炔基、4-甲氧基苯基乙炔基等。

[0032] 本说明书中所使用的表述“杂芳基”包括所有已知的含杂原子的芳香族基。代表性5员杂芳基包括呋喃基、噻吩基或苯硫基、吡咯基、异吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、异噻唑基等。代表性6员杂芳基包括吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等基团。双环杂芳基的代表性例子包括苯并呋喃基、苯并苯硫基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、苯并咪唑基、吲唑基、吡啶呋喃基、吡啶噻吩基等基团。

[0033] 本说明书中所使用的表述“杂环”包括所有已知的含还原(reduced)杂原子的环状基。代表性5员杂环基包括四氢呋喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基、2-噻唑啉基、四氢噻唑基、四氢噁唑基等。代表性6员杂环基包括哌啶基、哌嗪基、吗啉基、硫代吗啉基等。其他各种杂环基包括但不限于氮丙啶基(aziridinyl)、氮杂环庚烷基(azepanyl)、二氮杂环庚烷基(diazepanyl)、二氮杂双环[2.2.1]庚-2-基、三氮杂环辛烷基(triazocanyl)等。

[0034] “卤素”或“卤代(halo)”是指氯、氟、溴及碘。

[0035] 广义上来讲,认为术语“被取代(substituted)”包括有机化合物的所有可允许的取代基。本说明书中所公开的一些具体实施方式中,术语“被取代”是指被一个以上的取代基取代,该取代基独立地选自由(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷基、苯基、羟基、-CO<sub>2</sub>H、酯、酰胺、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)硫代烷基及(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷氧基组成的组。然而,本领域技术人员已知的任何其他合适的取代基也能够适用于这些实施方式中。

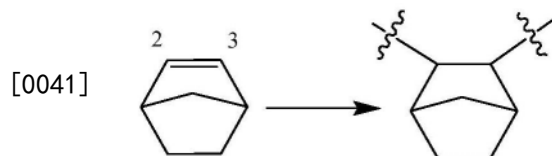
[0036] 应注意的是,在本说明书的正文、方案、实施例及表中具有未满足化合价的任何原子均被假定具有适当数量的氢原子以满足所述化合价。

[0037] 在本说明书中,术语“介电”和“绝缘”应理解为可互换使用。因此,提及绝缘材料或绝缘层时包括介电材料或介电层,反之亦然。此外,本说明书中所使用的术语“有机电子器件”应理解为包括术语“有机半导体装置”及例如在汽车工业中使用的这类装置的多种实例。

[0038] 本说明书中所使用的材料的介电常数(Dk)是在位于两个金属板之间的绝缘材料中储存的电荷与在绝缘材料被真空或空气取代时能够储存的电荷之比。也将其称为电容率。有时也将其称为相对电容率,这是因为根据自由空间的电容率进行相对测定。

[0039] 本说明书中所使用的“低损耗”是指在耗散系统中测定在振荡模式(机械、电或机电)下的能量损耗率的损耗因数(Df)。其为品质因数的倒数,代表振荡的“品质”或持久性。

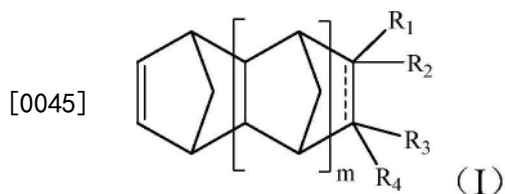
[0040] 术语“衍生”表示聚合重复单元由例如根据通式(I)的多环降冰片烯型单体聚合(形成)而得,其中,所获得的聚合物由降冰片烯型单体的2,3-匹配连接而形成,如下图所示:



[0042] 如下所详述,上述聚合也为广为人知的乙炔基加成聚合,其通常在有机钡化合物或有机镍化合物等有机金属化合物的存在下进行。


[0043] 因此,根据本发明的实施方式提供一种成膜组合物,其含有:

[0044] a) 通式(I)的一种以上烯烃单体:



[0046] 其中，

[0047] m为0、1或2的整数；

[0048]  为单键或双键；

[0049]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷氧基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_1$ - $C_{10}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、环氧( $C_3$ - $C_{10}$ )环烷基、全氟( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基、( $C_3$ - $C_{12}$ )环烷氧基、( $C_6$ - $C_{12}$ )双环烷氧基、( $C_7$ - $C_{14}$ )三环烷氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_6$ )烷氧基、全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳氧基及全氟( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基( $C_1$ - $C_3$ )烷氧基组成的组；或者

[0050]  $R_1$ 及 $R_2$ 中的一个与 $R_3$ 及 $R_4$ 中的一个和与它们所结合的碳原子一同形成可以具有一个以上双键的被取代或未被取代的( $C_5$ - $C_{14}$ )环、( $C_5$ - $C_{14}$ )双环或( $C_5$ - $C_{14}$ )三环；

[0051] b)有机钯化合物，其选自由如下组成的组：

[0052] 双(三苯基膦)二氯化钯(II)；

[0053] 双(三苯基膦)二溴化钯(II)；

[0054] 双(三苯基膦)二乙酸钯(II)；

[0055] 双(三苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II)；

[0056] 双(三环己基膦)二氯化钯(II)；

[0057] 双(三环己基膦)二溴化钯(II)；

[0058] 双(三环己基膦)二乙酸钯(II) (Pd785)；

[0059] 双(三环己基膦)双(三氟乙酸)钯(II) (Pd893)；

[0060] 双(三环己基膦)双(三氟甲磺酸)钯(II) (Pd965)；

[0061] 双(三对甲苯基膦)二氯化钯(II)；

[0062] 双(三对甲苯基膦)二溴化钯(II)；

[0063] 双(三对甲苯基膦)二乙酸钯(II)；

[0064] 双(三对甲苯基膦)双(三氟乙酸)钯(II)；

[0065] 乙基己酸钯(II)；

[0066] 二氯双(苄腈)钯(II)；

[0067] 氯化钯(II)；

[0068] 溴化钯(II)；及

[0069] 双(三苯基膦)二氯化钯；

[0070] c)活化剂，其选自由如下组成的组：

[0071] 四氟硼酸锂；

[0072] 三氟甲磺酸锂；

[0073] 四(五氟苯基)硼酸锂；

- [0074] 四(五氟苯基)硼酸锂乙醚络合物(LiFABA);
- [0075] 四(五氟苯基)硼酸钠乙醚络合物(NaFABA);
- [0076] 四(五氟苯基)硼酸三苯甲基乙醚络合物(tritylFABA);四(五氟苯基)硼酸卓鎗乙醚络合物(tropyliumFABA);四(五氟苯基)硼酸锂异丙醇络合物;
- [0077] 四苯基硼酸锂;
- [0078] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸锂;
- [0079] 四(2-氟苯基)硼酸锂;
- [0080] 四(3-氟苯基)硼酸锂;
- [0081] 四(4-氟苯基)硼酸锂;
- [0082] 四(3,5-二氟苯基)硼酸锂;
- [0083] 六氟磷酸锂;
- [0084] 六苯基磷酸锂;
- [0085] 六(五氟苯基)磷酸锂;
- [0086] 六氟砷酸锂;
- [0087] 六苯基砷酸锂;
- [0088] 六(五氟苯基)砷酸锂;
- [0089] 六(3,5-双(三氟甲基)苯基)砷酸锂;
- [0090] 六氟铋酸锂;
- [0091] 六苯基铋酸锂;
- [0092] 六(五氟苯基)铋酸锂;
- [0093] 六(3,5-双(三氟甲基)苯基)铋酸锂;
- [0094] 四(五氟苯基)铝酸锂;
- [0095] 三(九氟联苯)氟铝酸锂;
- [0096] (辛氧基)三(五氟苯基)铝酸锂;
- [0097] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)铝酸锂;
- [0098] 甲基三(五氟苯基)铝酸锂;及
- [0099] 四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);以及
- [0100] d) 溶剂,其选自包括水、邻-二甲苯、对-二甲苯、间-二甲苯、苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,4-三氟苯、1,3,5-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、1,2,4,5-四氟苯、五氟苯、六氟苯、甲苯、乙苯、三氟甲苯、五氟乙苯、氯苯、硝苯、1,4-二噁烷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、呋喃、四氢呋喃、二乙醚、二甲氧乙烷、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酮、甲基乙基酮、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环戊烷、乙基环己烷、二溴甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷及其任意组合的混合物。

[0101] 令人惊讶的是,现已发现在本发明的组合物中使用合适的溶剂,不仅促进催化剂及活化剂的输送,还提高组合物的储存寿命。即,本发明的组合物在使用合适的溶剂制备时会在环境温度保持组合物稳定性,但组合物在高于环境温度,即例如高于100°C以上的温度会使其所含有的单体瞬间进行本体聚合。实际上,这是本体聚合组合物领域中一直未得到解决的问题的一,其中催化剂固有的储存寿命短,尤其与类似的溶液聚合条件相比,这是因

为本体聚合组合物含有高浓度单体,因此在热催化剂条件及光催化剂条件下均难以控制聚合率。

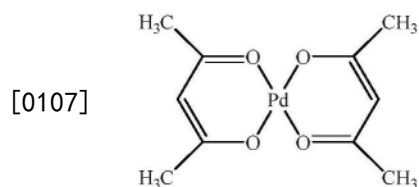
[0102] 此外,随着聚合过程的进行,单体流动性的损失会导致残留单体及非挥发性低聚物成分的截留。非挥发性低聚单体可以包括二聚体、三聚体、四聚体等。这类低聚物还可能包括一些低分子量的交联成分,这将会给所获得的膜和/或固体形态的组合物带来非预期的特性。因此,存在这类低分子量残留的问题可能会导致更低的热分解温度、更低的玻璃化转变温度(可能是因为塑化)、更低的透明度、变高的介电损耗因数及其他不利特性。这要求组合物具有高反应性且需要在数分钟内完成单体的定量转化而不像溶液聚合只需在数小时内完成。

[0103] 更重要的是,现有技术遇到的另一问题包括用作催化剂的多数钪化合物具有极性且如通过通式(I)的各种单体所例示,在多数疏水性降冰片烯单体中的溶解性及分散性差。这会进一步使通式(I)的单体的本体聚合变慢或抑制通式(I)的单体的本体聚合。进而,如本说明书中所记载,例如以下所述的DANF ABA及LiFABA等活化剂或助催化剂为盐且不会在通式(I)的疏水性降冰片烯单体中溶解或分散。如以下比较例中具体所示,这也会使本体聚合变慢或抑制本体聚合。

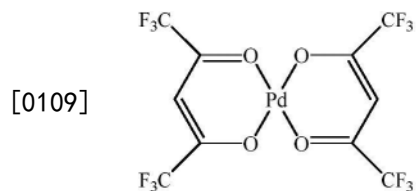
[0104] 因此,现已发现,使用少量低沸点溶剂传输催化剂及活化剂(即助催化剂)可以解决一种以上本领域未解决的上述问题。通常,使用少量的溶剂足以使催化剂成分溶解于单体中且提高聚合率及转化率。这进一步证实,能够系统性更改这些催化剂输送溶剂以改变聚合率,由此能够延长反应性更高的单体的储存寿命。现已发现,溶剂的选择取决于用于调整反应性的合适的溶剂对过渡金属的配位能力。即,溶剂的配位能力能够提高或降低所使用的催化剂的反应性,参考Chem. Eur. J. 2020, 26, 4350-4377。现已发现,如下所述,配位能力指数(a)小于零(0)的溶剂更适于含有疏水性单体的本发明的组合物。配位能力指数(a)是指溶剂对过渡金属的配位能力的量数。(a)值越低,配位能力越低。换言之,若溶剂的(a)值低于零(0),则视为是非配位性溶剂。在一些实施方式中,在本发明的组合物中使用的溶剂的配位能力指数(a)为约-0.1~约-2.5。在另一些实施方式中,在本发明的组合物中使用的溶剂的配位能力指数(a)为约-0.2~约-2.0。如上所述,溶剂使用量通常较少。可以变更溶剂使用量以获得所需结果。通常,相对于组合物的总重量,溶剂使用量可以少于5重量%。例如,溶剂使用量低至1重量%、2重量%、3重量%或4重量%。在一些实施方式中,相对于组合物的总重量,溶剂使用量为约5重量%~约10重量%;在另一些实施方式中,溶剂使用量为约10重量%~约20重量%。

[0105] 应进一步理解本发明的组合物在热及光本体聚合条件下均能够使用。如上所述,通过合适的温度条件,组合物在本体热聚合条件下进行本体聚合,如下所详述,该温度通常为约100℃。然而,如下所详述,在溶剂混合物含有少量水时,聚合温度可以显著降低。

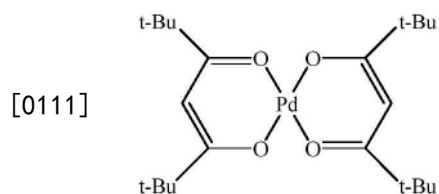
[0106] 同样地,本发明的组合物在本领域已知的光化辐射下进行本体聚合。为了进行光聚合,组合物通常含有本说明书中所记载的能够通过光活化剂(通常为光活化酸产生剂)有机钪化合物。在一些实施方式中,合适的光活化有机钪化合物的非限定性例子包括如下:



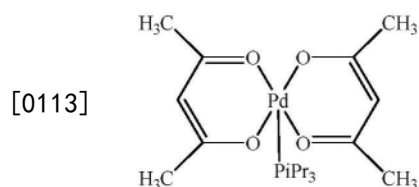
[0108] (乙酰丙酮)<sub>2</sub>钯(Pd304)；



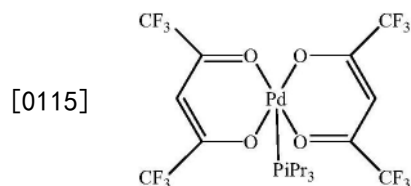
[0110] (六氟乙酰丙酮)<sub>2</sub>钯(Pd(hfac)<sub>2</sub>或Pd520)；



[0112] 双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)钯(II)(Pd472)；

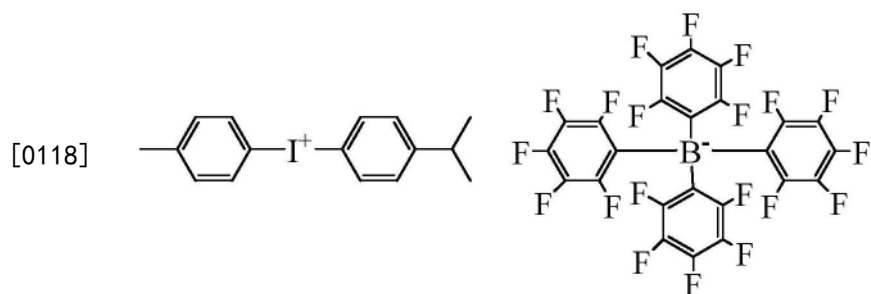


[0114] (乙酰丙酮)<sub>2</sub>三-异丙基磷钯；及

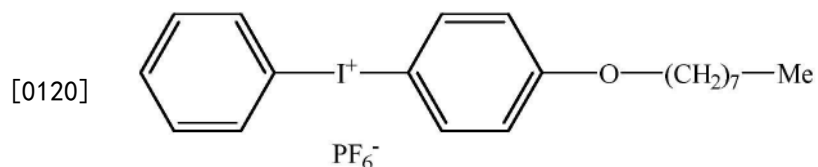


[0116] (六氟乙酰丙酮)<sub>2</sub>三异丙基磷钯(Pd680)。

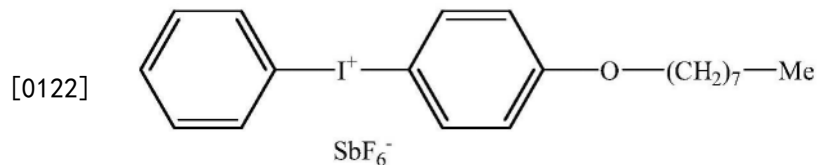
[0117] 能够无任何限制地使用的合适的光酸产生剂包括如下：



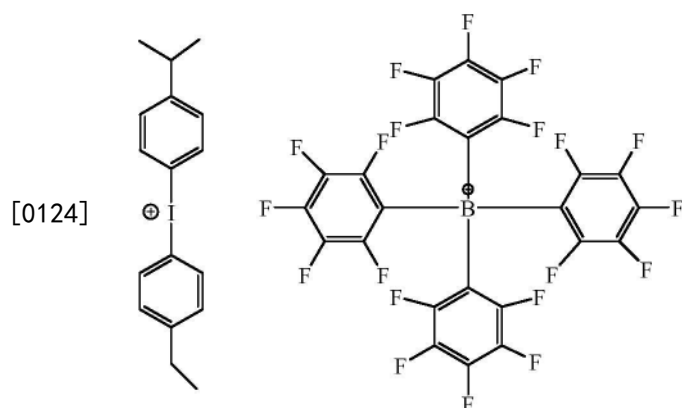
[0119] 四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓为Elkem Silicones公司的注册商标Bluesi 1 PI 2074<sup>®</sup>的市售品；



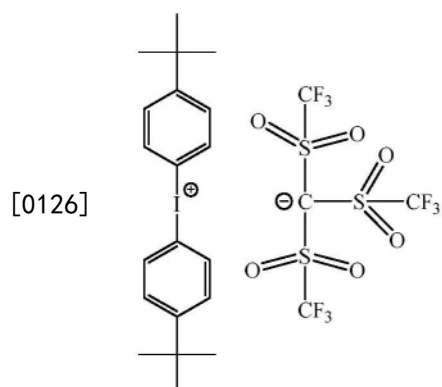
[0121] (六氟)磷酸[4-(辛氧基)苯基]-苯基碘鎓(OPPI PF<sub>6</sub>) ;



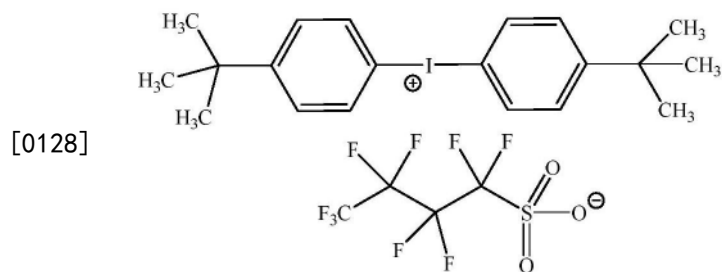
[0123] (六氟)锑酸[4-(辛氧基)苯基]-苯基碘鎓(OPPI SbF<sub>6</sub>) ;



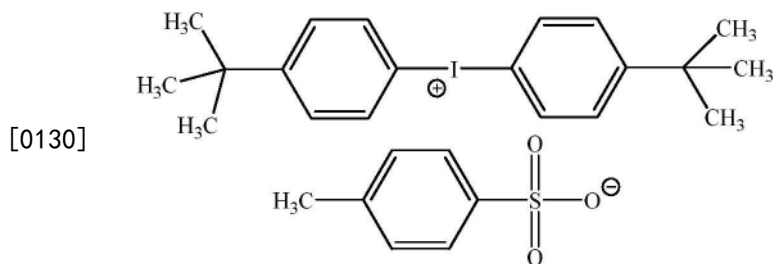
[0125] 四(全氟苯基)硼酸(4-乙基苯基)(4-异丙基苯基)碘鎓;



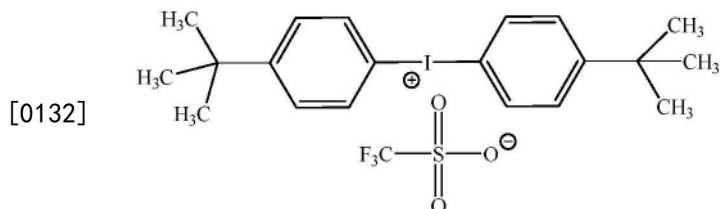
[0127] 三(三氟甲磺酰基)甲烷二-(对叔丁基苯基)碘鎓;



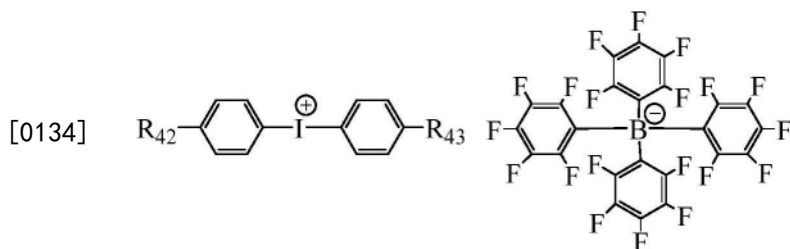
[0129] 全氟-1-丁烷磺酸双(4-叔丁基苯基)碘鎓;



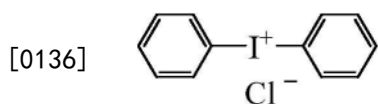
[0131] 对甲苯磺酸双(4-叔丁基苯基)碘鎓;



[0133] 三氟甲磺酸双(4-叔丁基苯基)碘鎓;



[0135] 其中,  $R_{42}$  及  $R_{43}$  相同或不同, 并且各自独立地选自直链或支链 ( $C_{10}$ - $C_{13}$ ) 烷基 (例如, 二苯基-4,4'-二- $C_{10-13}$ -烷基碘鎓衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐以注册商标 SILCOLEASE UV CATA 243 市售; 及



[0137] 氯化二苯基碘鎓。

[0138] 因此, 通式 (I) 的疏水性单体定义为其一, 其中,

[0139] m 为 0 或 1;

[0140]  $\text{---}$  为单键或双键;

[0141]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  相同或不同, 并且各自独立地选自由氢、直链或支链 ( $C_4$ - $C_{16}$ ) 烷基、( $C_3$ - $C_{10}$ ) 环烷基、( $C_3$ - $C_{10}$ ) 环烯基、( $C_6$ - $C_{12}$ ) 双环烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ ) 芳基及 ( $C_6$ - $C_{12}$ ) 芳基 ( $C_1$ - $C_6$ ) 烷基组成的组; 或者

[0142]  $R_1$  及  $R_2$  中的一个与  $R_3$  及  $R_4$  中的一个和与它们所结合的碳原子一同形成可以具有一个以上双键的被取代或未被取代的 ( $C_5$ - $C_8$ ) 环、( $C_7$ - $C_{10}$ ) 双环。

[0143] 在另一些实施方式中, 通式 (I) 的疏水性单体中,

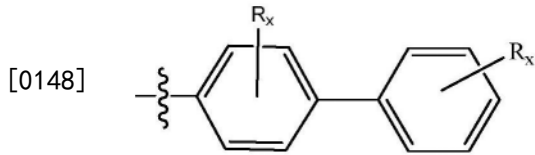
[0144] m 为 0;

[0145]  $\text{---}$  为单键;

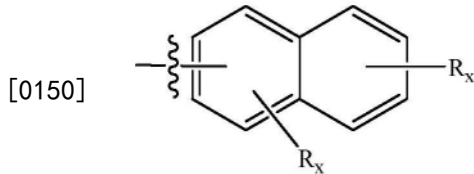
[0146]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  相同或不同, 并且各自独立地选自由氢、正丁基、正己基、环己基、环己烯基及降冰片基组成的组。

[0147] 通式 (I) 中定义的芳基能够包括本领域已知的各种芳香族基。例如, 芳基可以为被

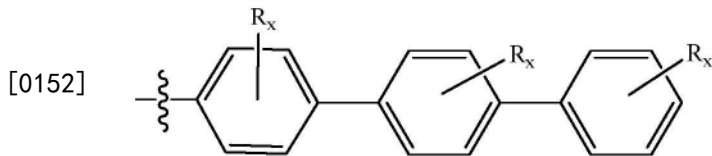
取代或未被取代的下述通式的联苯：



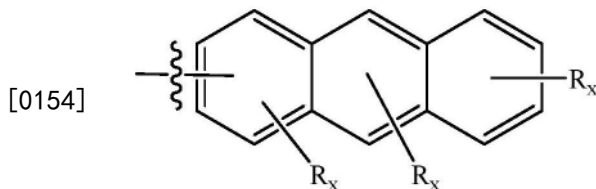
[0149] 下述通式的被取代或未被取代的萘基：



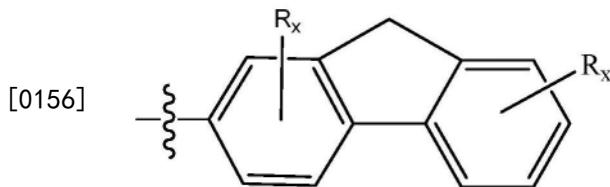
[0151] 下述通式的被取代或未被取代的三联苯：



[0153] 下述通式的被取代或未被取代的蒽基：



[0155] 下述通式的被取代或未被取代的茚基：

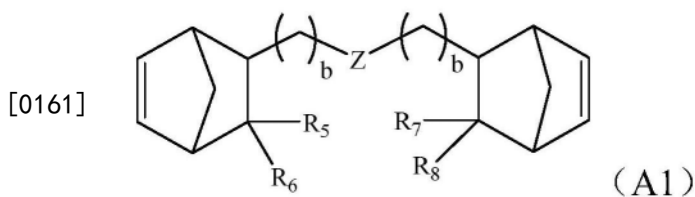


[0157] 其中,  $R_x$  在每次出现时独立地选自甲基、乙基、直链或支链 ( $C_3-C_{12}$ ) 烷基或 ( $C_6-C_{10}$ ) 芳基。

[0158] 本说明书中所记载的通式 (I) 的单体在文献中有记载, 或者能够通过本领域技术人员已知的任何方法制备而制造这类或类似类型的单体。

[0159] 如上所述, 本发明的组合物可以进一步含有至少一种多官能单体化合物。并且, 其为本发明的组合物的可选成分。能够促进形成三维交联结构的任意多官能单体化合物均能够用于本发明。在一些实施方式中, 能够使用的这类多官能单体化合物为双官能单体化合物。能够使用的这类双官能单体化合物的非限定性例子包括如下：

[0160] 通式 (A1) 的化合物：



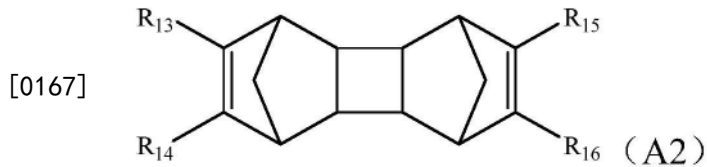
[0162] 其中,

[0163] b为2~6的整数；

[0164] Z为键或 $R_9R_{10}SiOR_{11}R_{12}$ ，其中 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 及 $R_{12}$ 各自相同或不同，并且各自独立地选自由甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_6$ )烷基组成的组；

[0165]  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组；及

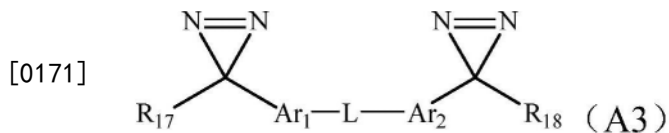
[0166] 通式(A2)的化合物：



[0168] 其中，

[0169]  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及 $R_{16}$ 相同或不同，并且各自独立地选自由氢、甲基、乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组；及

[0170] 通式(A3)的化合物：



[0172] 其中，

[0173] L为键或者二价连结基或间隔基，其选自：

[0174] 亚甲基、乙烯、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基、( $C_3$ - $C_{16}$ )环亚烷基、( $C_5$ - $C_8$ )杂环、( $C_6$ - $C_{12}$ )亚芳基、( $C_5$ - $C_{12}$ )杂亚芳基及 $-(CH_2)_cO(CH_2)_c-$ ，其中c为1~6的整数，各 $CH_2$ 可以被甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基取代，其中亚甲基、乙烯或( $C_3$ - $C_{16}$ )亚烷基中的氢部分可以被选自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链全氟( $C_3$ - $C_{16}$ )烷基组成的组中的基团取代；

[0175]  $R_{17}$ 及 $R_{18}$ 相同或不同，并且各自独立地选自由甲基、乙基、直链或支链( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基，其中甲基、乙基或( $C_3$ - $C_{12}$ )烷基中的氢部分可以被选自由氟、三氟甲基、五氟乙基及直链或支链( $C_3$ - $C_{12}$ )全氟烷基组成的组中的基团取代；

[0176]  $Ar_1$ 及 $Ar_2$ 相同或不同，并且各自独立地选自可以被选自由( $C_1$ - $C_4$ )烷基、( $C_1$ - $C_4$ )烷氧基、( $C_6$ - $C_{10}$ )芳基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳氧基、( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_4$ )烷基及( $C_6$ - $C_{12}$ )芳基( $C_1$ - $C_4$ )烷氧基中的基团取代的( $C_6$ - $C_{12}$ )亚芳基或( $C_6$ - $C_{12}$ )杂亚芳基；

[0177] 其中，由所述组合物形成的膜具有在10GHz的频率下小于2.4的介电常数(Dk)、大于150°C的玻璃化转变温度及小于150ppm/K的热膨胀系数(CTE)。

[0178] 应注意的是，本发明的组合物可以在合适的温度条件下进行本体聚合。即，通常，将含有通式(I)的一种以上单体、根据需要的通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上化合物、本说明书中所记载的溶剂、至少一种有机钡化合物及本说明书中所记载的活化剂的本发明的组合物加热至特定温度时，所述组合物会进行本体聚合以形成固体产品。能够进行这类本体聚合的任意温度条件均可以在本说明书中使用。在一些实施方式中，将本发明的组合物以足够长的时间(例如约1小时~8小时)加热至约60°C~约150°C的温度。在另一些实施方式中，将本发明的组合物以足够长的时间(例如约1小时~4小时)加热至约90°C~约130°C。

如上所述,用于影响本体聚合的有机铯化合物及活化剂溶解于规定溶剂中或可溶于所使用的单体以形成均质溶液。将如此形成的溶液与通式(I)的一种以上单体及根据需要的通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物混合以形成均质溶液。这类本体聚合方法非常广为人知且本领域技术人员所已知的任意步骤均能够用于本说明书中以形成本发明的膜。例如,参考美国专利第6,825,307号,其相关部分通过引用并入本说明书中。

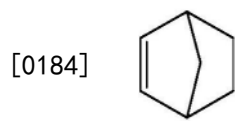
[0179] 在一些实施方式中,成膜组合物含有通式(I)的单体,其中,

[0180]  $m$ 为0;

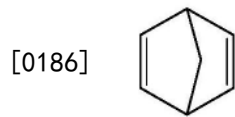
[0181]  $\text{-----}$ 为单键;

[0182]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 相同或不同,并且各自独立地选自由氢、正丁基、正己基、环己基、环己烯基及降冰片基组成的组。

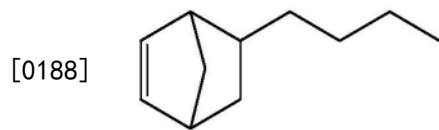
[0183] 并且,通式(I)的任何单体均能够用于形成本发明的成膜组合物。通式(I)的单体的非限定性例子选自由如下组成的组:



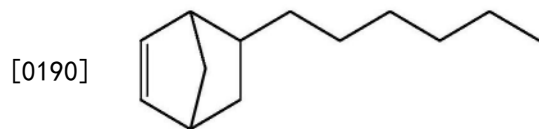
[0185] 双环[2.2.1]庚-2-烯(降冰片烯或NB);



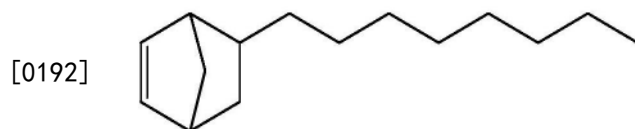
[0187] 双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(降冰片二烯或NBD);



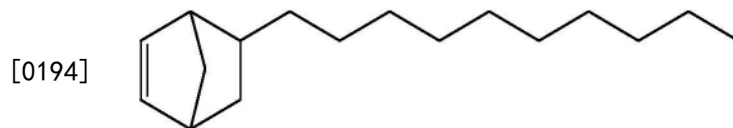
[0189] 5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB);



[0191] 5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB);



[0193] 5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯(OctNB);



[0195] 5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB);



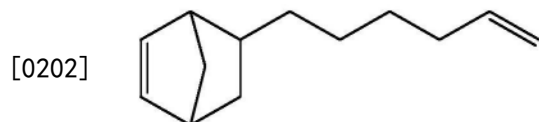
[0197] 5-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯(VNB)；



[0199] 5-亚乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(ENB)；



[0201] 5-(丁-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(ButenylNB)；



[0203] 5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(HexenylNB)；



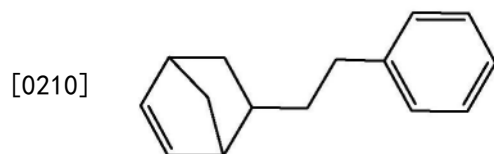
[0205] 5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)；



[0207] 5-(环己-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(CyclohexeneNB)；



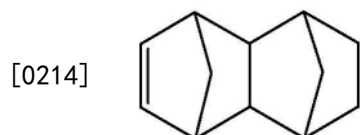
[0209] 5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯(PhNB)；



[0211] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)；



[0213] 2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯)(NBANB)；



[0215] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘,也称为四环十二碳烯(TD)；



[0217] 2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (HexTD) ;



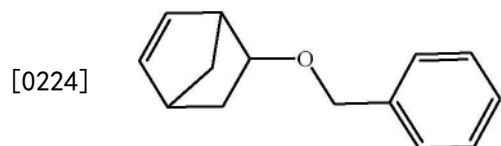
[0219] 1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TDD) ;



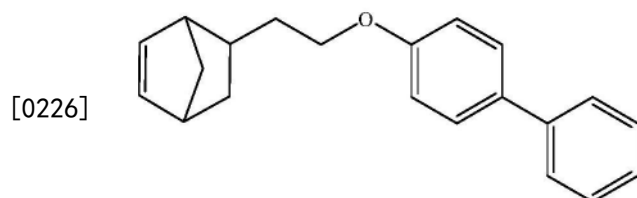
[0221] 3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛 (DCPD) ;



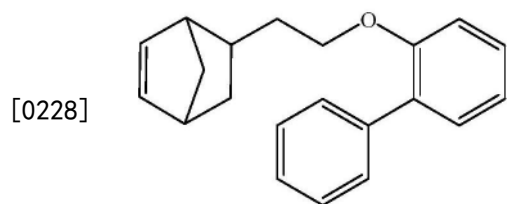
[0223] 3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘 (CPD3) ;



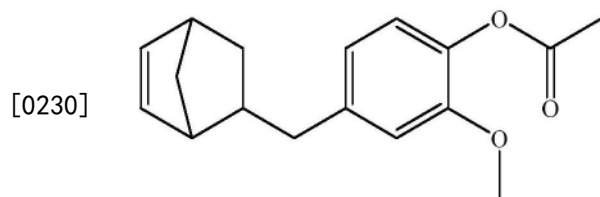
[0225] 5-(苄氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



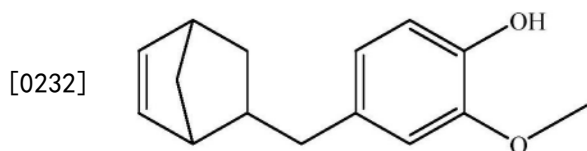
[0227] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NBEtOPhPh) ;



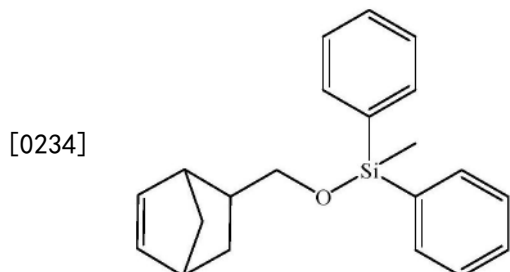
[0229] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NBEtO-2-PhPh) ;



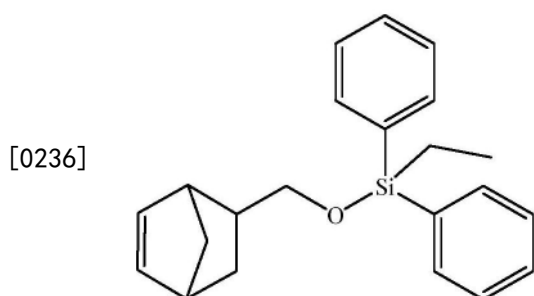
[0231] 5-降冰片烯基甲基丁香酚乙酸酯 (EuAcNB) ;



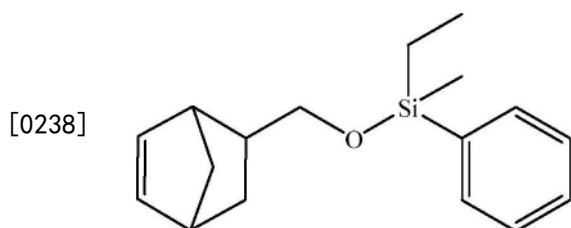
[0233] 5-降冰片烯基甲基丁香酚 (Eu0HNB) ;



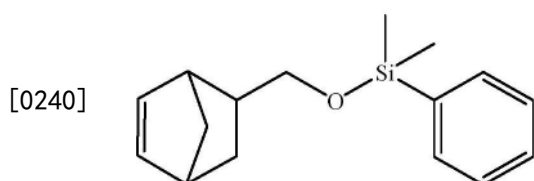
[0235] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (甲基) 二苯基硅烷 (NBCH<sub>2</sub>OSiMePh<sub>2</sub>) ;



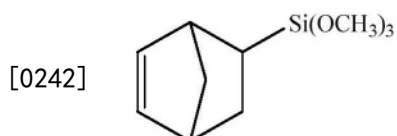
[0237] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) 二苯基硅烷;



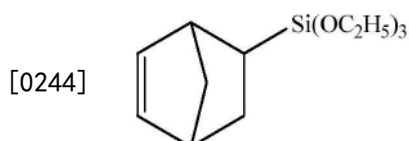
[0239] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) (甲基) (苯基) 硅烷;



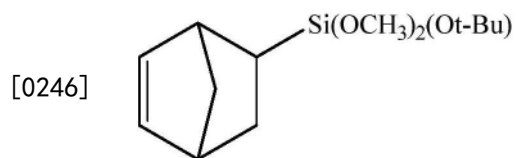
[0241] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) 二甲基 (苯基) 硅烷;



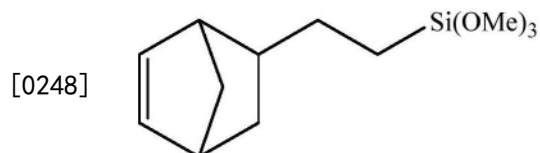
[0243] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷 (TMSNB) ;



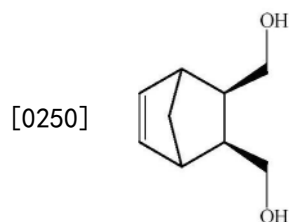
[0245] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷 (NBSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) ;



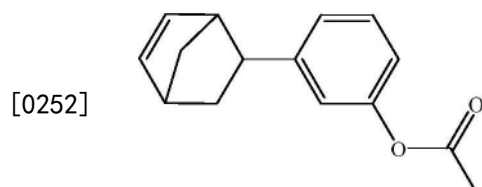
[0247] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(叔丁氧基)二甲氧基硅烷;



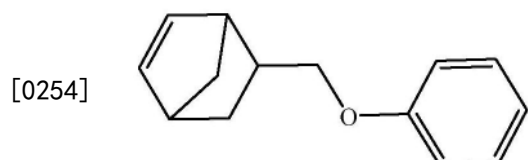
[0249] (2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)三甲氧基硅烷;



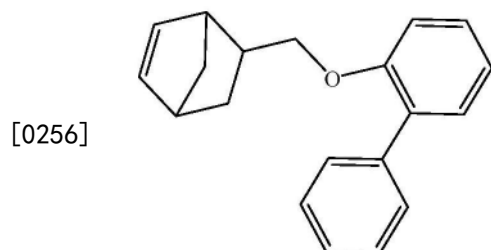
[0251] NB(MeOH)<sub>2</sub>;



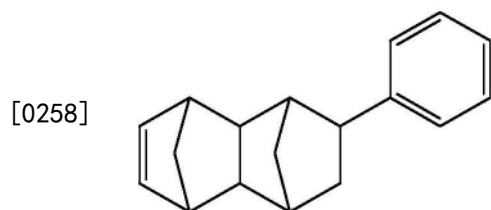
[0253] PhAcNB;



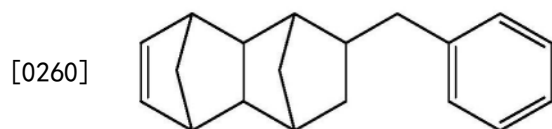
[0255] 5-(苯氧基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBMeOPh);



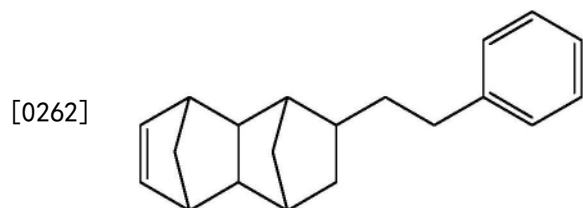
[0257] 5-([1,1'-联苯]-2-基氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBMeOPhPh);



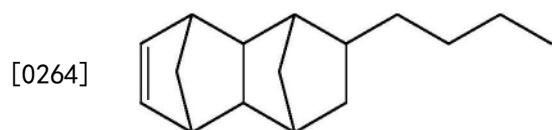
[0259] 2-苯基-四环十二碳烯(PhTD);



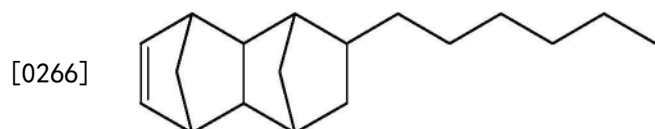
[0261] 2-苄基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘;



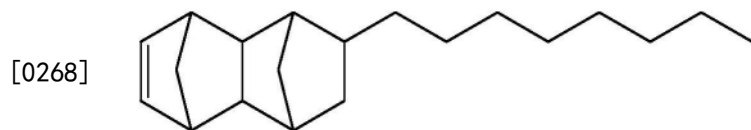
[0263] 2-苯乙基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (PETD);



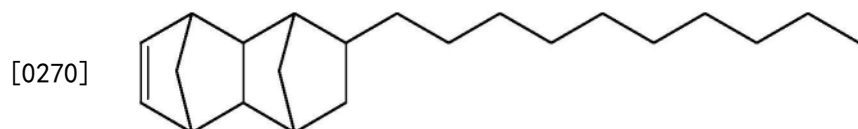
[0265] 2-丁基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (ButylTD);



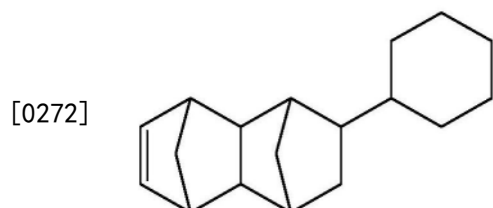
[0267] 2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (HexylTD);



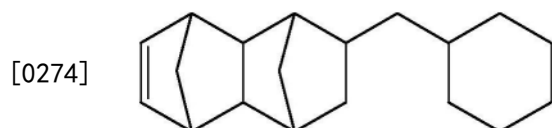
[0269] 2-辛基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (OctylTD);



[0271] 2-癸基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (DecylTD);

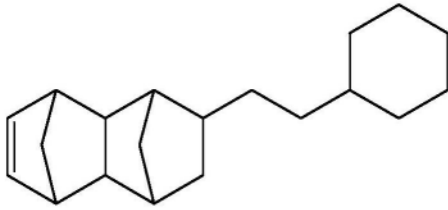


[0273] 2-环己基-四环十二碳烯 (CyclohexylTD);



[0275] 2-环己基甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘;

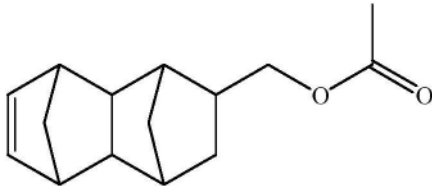
[0276]



[0277]

2-环己基乙基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘;及

[0278]



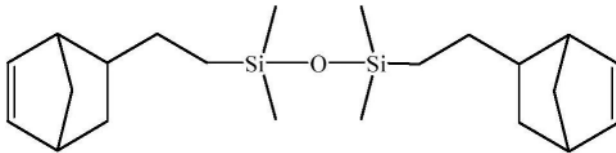
[0279]

(1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘-2-基) 乙酸甲酯(TDMeOAc)。

[0280]

同样地,在通式(A1)的范围内的带来预期效果的任何具体例均能够用于本发明的成膜组合物。通式(A1)的化合物的非限定性例子选自由如下组成的组:

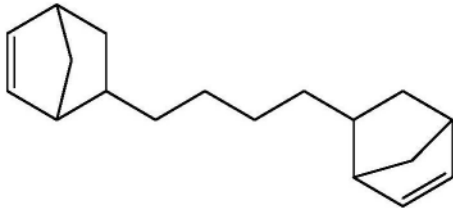
[0281]



[0282]

1,3-双(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NB C2DMSC2NB);及

[0283]



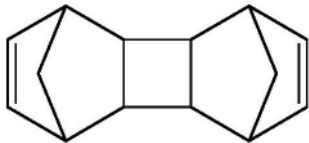
[0284]

1,4-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁烷(NBC4NB)。

[0285]

在通式(A2)的范围内的带来预期效果的任意具体例均能够用于本发明的成膜组合物。通式(A2)的化合物的非限定性例子为

[0286]



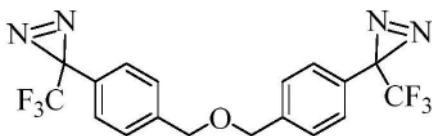
[0287]

1,4,4a,4b,5,8,8a,8b-八氢-1,4:5,8-二甲桥联苯烯((NBD)2)。

[0288]

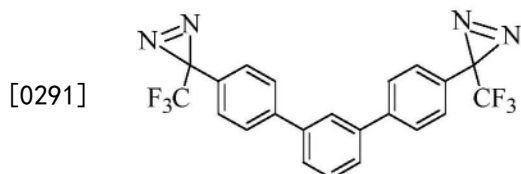
最后,在通式(A3)的范围内的带来预期效果的任何具体例均能够用于本发明的成膜组合物。通式(A3)的化合物的非限定性例子为:

[0289]

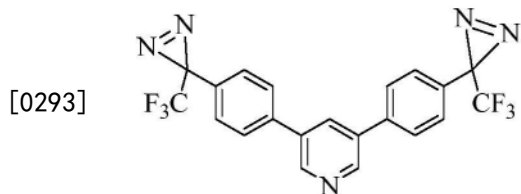


[0290]

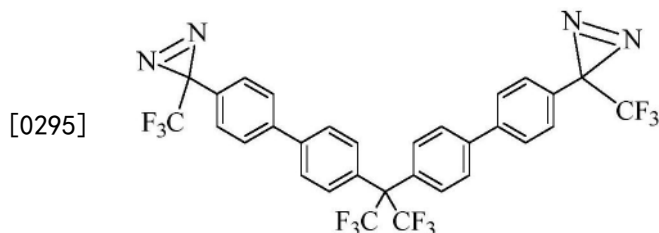
3,3'-((氧代双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶);



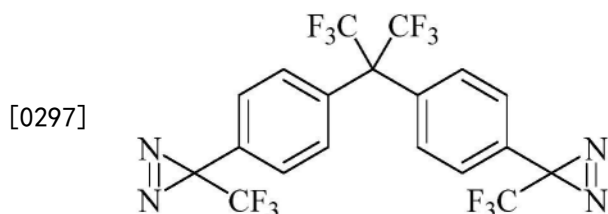
[0292] 4,4'-双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)-1,1':3',1'-三联苯;



[0294] 3,5-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶-3-基)苯基)吡啶;



[0296] 3,3'-((全氟丙烷-2,2-二基)双([1,1'-联苯]-4',4-二基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶);及



[0298] 3,3'-((全氟丙烷-2,2-二基)双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮丙啶), 由XLynX Materials, Inc提供的市售品GEN-I BondLynx。

[0299] 如上所述,根据本发明的成膜组合物含有通式(I)的至少一种单体且根据需要含有通式(A1)或(A2)或(A3)的至少一种化合物。用于形成本发明的组合物的通式(I)的单体和通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物能够使用带来预期效果的任意量,上述效果包括本说明书中所记载的低介电特性和/或热/机械特性或两者或者其他所需特性,其取决于预期的最终应用。因此,通式(I)的单体与通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物的摩尔比可以为100:0~90:10。在一些实施方式中,通式(I)的单体:通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物的摩尔比在99:1~95:5的范围内,在另一些实施方式中,该摩尔比为98:2~91:9、97:3~92:8、96:4~93:7等。

[0300] 应进一步注意的是,在本发明的组合物中也能够使用通式(I)的一种以上单体及通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上化合物。因此,通式(I)的第一单体与通式(I)的第二单体的摩尔比可以为1:99~99:1。在一些实施方式中,通式(V)的第一单体:通式(V)的第二单体的摩尔比在5:95~95:5的范围内;在另一些实施方式中,该摩尔比为10:90~90:10、15:85~85:15、20:80~80:20、0:70~70:30、60:40~40:60及50:50等。同样地,在本发明的组合物中使用通式(I)的一种以上单体时,通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上化合物能够使

用任意所需量,包括本说明书中记载的比例。

[0301] 通常,根据本发明的组合物涉及上述通式(I)的一种以上单体,如下所述,可以选择各种实施方式的组合物以对该实施方式赋予预期用途所需的性质,由此能够根据各种特定用途调整实施方式。因此,在一些实施方式中,本发明的组合物含有通式(I)的两种以上不同单体(例如,通式(I)的三种不同单体或通式(I)的四种不同单体)及任意所需量的通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物。

[0302] 例如,如上所述,通过采用通式(I)的不同单体的适当组合,可以制备具有所需的低介电特性、热机械特性及其他特性的组合物。此外,如下所详述,优选含有其他聚合物材料或单体材料,这些材料相容以提供所需的低损耗及低介电特性,其取决于最终使用的应用。

[0303] 更有利的是,现已发现,通过使用通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上化合物,能够在聚合物骨架中形成交联结构。即,交联可以发生于分子内(即在同一聚合物链上的两个可交联位点之间)。这从统计上考虑是可能发生的,且所有这些组合均为本发明的一部分。通过形成这类分子间或分子内交联,由本发明的组合物形成的聚合物提供至今未能获得的特性。其中可以包括例如改良的热特性。即,玻璃化转变温度比所观察到的类似组成的非交联聚合物高很多。此外,这类交联聚合物在高温下更稳定,温度可高于350°C。高温稳定性也能够通过本领域已知的热重分析(TGA)方法测定。这类测定之一包括一种温度,在该温度聚合物损失5%的重量( $T_{d5}$ )。如以下具体例所示,由本发明的组合物形成的聚合物的 $T_{d5}$ 通常可在约270°C~约320°C以上的范围内。在一些实施方式中,由本发明的组合物形成的聚合物的 $T_{d5}$ 在约280°C~约300°C的范围内。

[0304] 应进一步注意的是,为了实现由组合物形成的聚合物的交联,并不总是需要使用通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上的化合物。即,如上所述,通式(I)的单体含有一种以上不饱和双键的不同单体时,该单体本身可用作与另一聚合物链进行分子间交联或分子内交联的单体。因此,在一些实施方式中,提供一种含有通式(I)的至少两种单体的组合物,其中至少一种单体含有双键。任何这类组合均为本发明的一部分。

[0305] 此外,应注意的是,由本发明的组合物形成的交联聚合物可以形成热固性,因此提供额外的优势,尤其在不需要热塑性的特定应用中。例如,热塑性聚合物在与高温有关的任何应用中并不太理想,因为这类聚合物材料可能会流动不适于这类高温应用。这类应用包括本说明书中构想的毫米波雷达天线及其他应用。

[0306] 有利的是,如下所述,根据本发明的组合物能够形成膜。如此由本发明的组合物形成的膜显示出至今未能实现的低介电特性及极高的玻璃化转变温度的组合、以及其他改良的特性。因此,在一些实施方式中,由本发明的组合物形成的膜具有在10GHz的频率下为2.0~2.38的介电常数(Dk)、约160°C~约350°C的玻璃化转变温度及约100ppm/K~约140ppm/K的热膨胀系数(CTE)。在另一些实施方式中,由本发明的组合物形成的膜具有在10GHz的频率下为2.10~2.30的介电常数(Dk)、约190°C~约350°C的玻璃化转变温度及约100ppm/K~约140ppm/K的热膨胀系数(CTE)。在又一些实施方式中,由本发明的组合物形成的膜具有约220°C~约350°C以上的玻璃化转变温度。

[0307] 有利的是,已进一步发现能够通过添加一种以上的填充材料来改良由本发明的组合物形成的膜的介电特性。该填充材料可以为有机材料或无机材料。在本说明书中能够

使用带来预期效果的任何已知的填充材料。

[0308] 因此,在一些实施方式中,根据本发明的成膜组合物含有无机填料。合适的无机填料具有低于由本发明的组合物形成的膜的热膨胀系数(CTE)。这类无机填料的非限定性例子包括:氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、硅藻土、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化镁、金属铁氧化物;氢氧化物,例如氢氧化铝、氢氧化镁;碳酸盐(轻质及重质);碳酸镁、白云石;碳酸盐,例如doronite;硫酸盐,例如硫酸钙、硫酸钡、硫酸铵及亚硫酸钙;滑石、云母;粘土;玻璃纤维;硅酸钙;蒙脱石;硅酸盐,例如膨润土;硼酸盐,例如硼酸锌、偏硼酸钡、硼酸铝、硼酸钙及硼酸钠;碳黑;碳,例如碳纤维;铁粉;铜粉;铝粉;氧化锌;二硫化钼;硼纤维;钛酸钾;及锆酸铅。

[0309] 在另一些实施方式中,根据本发明的成膜组合物进一步含有有机填料,其通常为合成树脂(可以是粉末状或其他合适的形态)或者聚合物。该种聚合物填料的例子包括但不限于聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚(乙烯基-甲苯)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯与乙烯基-甲苯的共聚物等。该种合成树脂粉末的进一步例子包括各种热固性树脂或热塑性树脂的粉末,例如醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚酯、丙烯酸及甲基丙烯酸树脂、缩醛树脂、聚乙烯、聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、聚砜、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氟树脂、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、以及这些树脂的共聚物的粉末。有机填料的其他例子包括芳香族或脂肪族聚酰胺纤维、聚丙烯纤维、聚酯纤维、芳纶纤维等。

[0310] 在一些实施方式中,填料为无机填料。因此,能够有效降低热膨胀系数。此外,也能够提高耐热性。因此,在一些实施方式中,无机填料为二氧化硅。因此,在改良介电特性的同时可降低热膨胀系数。在本领域中已知有各种形态的二氧化硅填料,并且所有这类合适的二氧化硅填料均能够用于本发明的组合物。这类二氧化硅填料的例子包括但不限于熔融二氧化硅,其包括熔融球形二氧化硅及熔融粉碎二氧化硅、结晶二氧化硅等。在一些实施方式中,所使用的填料为熔融二氧化硅。有利的是,现已观察到通过使用球形二氧化硅,能够形成含有最大填充量的组合物,其可高达80重量%。通过使用合适的二氧化硅填料,能够使介电特性特别优异。通常,填充材料的量可以在约5重量%~80重量%以上的范围内。在一些实施方式中,如本说明书中所记载,在进行聚合形成膜/片材时,相对于组合物的总固体含量,填料在组合物中的含量为约30~80重量%。通过适当的调整填料的含量,能够改良介电特性与热膨胀系数之间的平衡。在另一些实施方式中,相对于组合物的总固体含量,填料在组合物中的含量为约40~70重量%。

[0311] 通常,填料用硅烷化合物处理,该硅烷化合物在一个分子内具有烷氧基硅基以及烷基、环氧基、乙烯基、苯基及苯乙烯基等有机官能团。例如,这类硅烷化合物包括:乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷或丁基三乙氧基硅烷(烷基硅烷)等具有烷基的硅烷;苯基三乙氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷或苯乙基三乙氧基硅烷等具有苯基的硅烷;苯乙烯基三甲氧基硅烷、丁烯基三乙氧基硅烷、丙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷(乙烯基硅烷)等具有苯乙烯基的硅烷; $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷等具有丙烯基或甲基丙烯基的硅烷; $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ (氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等具有氨基的硅烷;或 $\gamma$ -(3,4-环氧环己基)脲基三乙氧基硅烷等环氧基等。也能够使用 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷等具有巯基的硅烷。应进一步注意的是,一种以上的上述硅烷化合物能够以任意组合使用。

[0312] 应进一步注意的是,在将无机填料用作填料时,该填料通常用“非极性硅烷化合物”处理。因此,能够提高由本发明的组合物形成的环烯烃聚合物与填料之间的粘附力。其结果,能够提高成型体的机械特性。有利的是,现已观察到通过用“非极性硅烷化合物”处理,能够消除或减少对介电特性的不利影响。本说明书中所使用的“非极性硅烷化合物”表示不具有极性取代基的硅烷化合物。极性取代基表示能够氢键合或离子解离的基团。这类极性取代基包括但不限于-OH、-COOH、-COOM、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NR}_4^+\text{A}^-$ 、-CONH<sub>2</sub>等。其中,M为阳离子,例如碱金属、碱土金属或季铵盐;R为H或具有8以下的碳原子的烷基;A为阴离子,例如卤原子。

[0313] 在一些实施方式中,用乙烯基改性填料的表面。由于乙烯基为非极性取代基而提供非常需要的低介电特性,因此使用乙烯基是有利的。例如,能够使用乙烯基硅烷以使用乙烯基改性填料的表面。乙烯基硅烷的具体例如上所述。

[0314] 通常,所使用的填料的平均粒度在约0.1~10 $\mu\text{m}$ 的范围内。在一些实施方式中,该平均粒度为约0.3~5 $\mu\text{m}$ ,在另一些实施方式中,该平均粒度为约0.5~3 $\mu\text{m}$ 。平均粒度定义为通过光散射法测定的粒子的平均直径。在使用一种类型以上的填料时,一种以上这类填料的平均粒径仍在上述数值范围内。由于填料的平均粒径适当地小,填料的比表面积会减小。其结果,可能对介电特性产生不利影响的极性官能团的数量减少,并容易提高介电特性。此外,由于填料的平均粒径适当小,因此容易进行聚合并由本发明的组合物形成膜。更重要的是,如此形成的膜/片材显示出预期应用中非常需要的均匀厚度及平整度。

[0315] 本发明的组合物可以含有上述成分以外的成分。上述成分以外的成分包括偶联剂、阻燃剂、脱模剂、抗氧化剂等。偶联剂的非限定性例子包括乙烯基硅烷、丙烯酸及甲基丙烯酸硅烷、苯乙炔基硅烷、异氰酸基硅烷等硅烷偶联剂等。通过使用硅烷偶联剂,能够提高本发明的组合物与基质材料等之间的粘附力。

[0316] 阻燃剂的非限定性例子包括磷类阻燃剂,例如磷酸三二甲苯酯、磷酸二二甲苯酯、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物;卤类阻燃剂,例如溴化环氧树脂;及无机阻燃剂,例如氢氧化铝及氢氧化镁。

[0317] 本发明的组合物可以进一步含有一种以上的化合物或添加剂,其具有作为粘附促进剂、表面平整剂、增效剂、增塑剂、固化促进剂、自由基引发剂等的的作用。

[0318] 令人惊讶的是现已发现,通过使用一种以上的热自由基产生剂(thermal free radical generator),能够促进由本发明的组合物形成的聚合物的交联,其结果交联聚合物显示出大幅改良的热特性。例如,所获得的聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )及发生5重量%的重量损失的温度( $T_{d5}$ )均能够得到提高。这类 $T_g$ 的提高幅度可以很显著,可在约10 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,通过使用适当量的热自由基产生剂,聚合物的 $T_g$ 会提高20 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$ 。同样地,聚合物的 $T_{d5}$ 也可能会提高约3 $^{\circ}\text{C}$ ~10 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0319] 在受热时形成自由基的任意化合物均能够用于此目的。这类化合物合适的通用类别包括过氧化物、过氧酸、偶氮化合物、N-烷氧基胺、N-酰氧基胺等。这类特定热自由基产生剂的非限定性例子包括过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯(DCP)、间氯过苯甲酸、过氧化甲基乙基酮、偶氮二异丁腈(AIBN), (1-苯基-3,3-二丙基三氮烯), (1-(苯基二氮烯基)吡咯烷), (1-(苯基二氮烯基)哌啶), (1-(苯基二氮烯基)环己亚胺)等。

[0320] 并且,在本发明的组合物中能够使用带来预期效果的任何合适量的热自由基产生剂。通常,该量可以在约2pphr(parts per hundred parts resin:每一百份树脂的份数)~

约10pphr以上的范围内。在一些实施方式中,所使用的光自由基产生剂的量为约3pphr~约6pphr。

[0321] 根据本发明的成膜组合物选自由如下组成的组:

[0322] 2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(HexTD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0323] 四环十二碳烯(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0324] 2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯)(NBANB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(I I)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0325] 5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0326] 5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯)(NBANB)、1,3-双(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NBC2DMSC2NB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0327] 3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0328] 3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茛(DCPD)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0329] 5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0330] 5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyHexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0331] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0332] 5-(环己-3-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯(CyclohexeneNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);

[0333] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(TD)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯(NBD)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA);以及

[0334] 5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯(CyhexNB)、5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)、3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘(CPD3)、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)(Pd785)及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺(DANFABA)。

[0335] 应注意的是,本发明的组合物能够形成为任意形状或形态,并不特别限定于膜。因此,在一些实施方式中,本发明的组合物能够形成为片材。片材的厚度并不特别限定,但考虑用作介电材料时,厚度例如为0.01~0.5mm。在另一些实施方式中,该厚度为约0.02~

0.2mm。通常,如此形成的片材在室温(25℃)下基本上不会流动。片材可以设置于任意载体层或单独设置。载体层的例子包括聚酰亚胺膜。可以使用其他已知的可剥离膜。

[0336] 如上所述,根据本发明形成的膜/片材具有优异的介电特性。从数量方面来讲,膜/片材的相对电容率即介电常数(Dk)在10GHz的频率下为约2.0~2.38。介电损耗正切在10GHz的频率下为约0.0003~0.005,在另一些实施方式中,介电损耗正切为约0.0004~0.003。其结果,本发明的组合物可适用于需要此类低介电材料的各种装置,例如毫米波雷达天线等。例如,参考JP2018-109090及J P2003-216823。天线通常由绝缘体和导体层(例如,铜箔)构成。本发明的组合物或片材能够用作绝缘体的一部分或整体。使用本发明的组合物或片材作为绝缘体的一部分或整体的天线具有高频特性及可靠性(耐久性)。

[0337] 天线中的导体层例如由具有所需导电性的金属形成。利用已知的电路制程方法,在导体层上形成了电路。形成导体的导体层包括具有导电性的各种金属,例如金、银、铜、铁、镍、铝或其合金金属。作为形成导体层的方法,能够使用已知的方法。例如包括气相沉积法、非电解电镀及电解电镀。或者,金属箔(例如,铜箔)可以通过热压粘合而进行压接。构成导体层的金属箔通常为用于电连接的金属箔。除了铜箔以外,能够使用各种金属箔,例如金、银、镍及铝。该金属箔也可以包括基本上(例如,98重量%以上)由这些金属构成的合金箔。在这些金属箔中,通常使用铜箔。铜箔可以为压延铜箔或电解铜箔。

[0338] 如上所述,如此使用本发明的组合物以形成膜或片材。然而,在一些实施方式中,组合物可以含有少量溶剂以溶解上述催化剂。此外,在特定应用中,本发明的组合物也能够用作低分子量清漆型材料。在这类应用中,能够添加适当量的所需溶剂以在聚合时将组合物的固体含量维持在约10~70重量%。并且,适于形成这类溶液的任意溶剂均能够用作这类应用所需的单一溶剂或溶剂混合物。

[0339] 在本发明的另一方面,提供一种用于形成膜的套组。在该套组中分配有本发明的组合物。因此,在一些实施方式中提供一种套组,在该套组中配有本说明书中所记载的通式(I)的一种以上烯烃单体、本说明书中所记载的通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上的化合物、本说明书中所记载的有机钯化合物及上述活化剂。在一些实施方式中,本发明的套组包含通式(I)的一种以上单体与通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上化合物的组合以获得所需结果和/或预期目的。

[0340] 在本发明的该实施方式的另一方面,本发明的套组仅在合适的温度进行足够长时间的本体聚合时形成聚合物膜。即,将本发明的组合物倒在需要封装的表面或基材并进行合适的热处理以使单体进行聚合来形成固体聚合物,该固体聚合物可以为上述膜或片材的形态。

[0341] 通常,如上所述,这类聚合能够在各种温度条件下进行,例如加热也能够分阶段进行,例如先加热至90℃,然后在110℃加热,最后在150℃加热足够长时间(例如各温度阶段加热5分钟~2小时),并且若需要,则进一步加热至高于150℃并加热不同时间(例如5分钟~15分钟等)。或者,聚合能够在约100℃~250℃的单一温度进行足够长时间,例如1小时~3小时以上。通过实施本发明,可以在这类基板上获得基本上为均匀的膜的聚合物膜。膜的厚度可以指定或如上所述,通常可以在50~500μm以上。

[0342] 在制造片材,为了确保片材的平整度并抑制未预期的收缩时,可以利用用于制造片材材料的各种已知的加热方法。例如,可以先在相对低的温度加热,然后逐渐升高温度。

为了确保平整度等,可以在加热前用平板(玻璃板)等加压后进行加热和/或用平板加压。用于这类加压中的压力例如为0.1~8MPa,在另一些实施方式中,该压力在约0.3~5MPa的范围内。

[0343] 在本发明的一些实施方式中,本说明书中所记载的套组包含一种组合物,所述组合物含有上述通式(I)的两种以上单体及上述通式(A1)或(A2)或(A3)的两种以上化合物。并且,本说明书中所记载的通式(I)的任意单体或者通式(A1)或(A2)或(A3)的化合物均能够用于该实施方式中,并且能够根据预期用途的性质使用任意量。

[0344] 在一些实施方式中,本说明书中所记载的套组包含上述各种例示性组合物。

[0345] 在本发明的又一方面,进一步提供一种用于制造各种光电子和/或汽车装置的膜的形成方法,其包括:

[0346] 形成均质透明的组合物的步骤,所述组合物含有:通式(I)的一种以上单体与通式(A1)或(A2)或(A3)的一种以上的化合物的组合;本说明书中所记载的有机钯化合物;本说明书中所记载的活化剂;及本说明书中所记载的填料;

[0347] 将所述组合物涂布于合适的基板上或者将所述组合物倒在合适的基板上以形成膜的步骤;及

[0348] 将膜加热至合适的温度以引发单体聚合的步骤。

[0349] 将本发明的感光性组合物涂布于所需基板上而形成膜的步骤能够通过本说明书中所记载的步骤和/或旋涂等本领域技术人员已知的任何涂布方法来实施。其他合适的涂布方法包括但不限于喷涂、刮刀涂布、弯月面涂布、喷墨涂布及狭缝涂布。也能够将混合物倒在基板上以形成膜。合适的基板包括可用于电气、电子或光电子器件的任何适当的基板,例如半导体基板、陶瓷基板、玻璃基板。

[0350] 接着,将经涂布的基板烘烤(即加热)以促进本体聚合,例如在温度50°C~150°C加热约1~180分钟,也能够利用其他合适的温度和时间。在一些实施方式中,将基板在约100°C~约120°C的温度烘烤120分钟~180分钟。在另一些实施方式中,将基板在约110°C~约150°C的温度烘烤60分钟~120分钟。

[0351] 然后,利用本领域中已知的任意方法评价了如此形成的膜的电特性。例如,使用通过谐振腔法测定电容率的装置(AET公司制,符合JIS C 2565标准),测定了在10GHz的频率下的介电常数(Dk)或电容率及介电损耗正切。热膨胀系数(CTE)利用热机械分析装置(Seiko Instruments Inc.制,SS 6000),根据尺寸为4mm(宽度)×40mm(长度)×0.1mm(厚度)的测定样品进行测定,测定温度在30~350°C的范围内,升温速度为5°C/分钟。将50°C~100°C的线膨胀系数用作线膨胀系数。通常,如本说明书中所记载,根据本发明形成的膜显示出优异的介电特性且能够调整为所需介电特性。

[0352] 因此,在本发明的一些实施方式中,也提供一种通过本说明书中所记载的组合物的本体聚合获得的膜或片材。在另一实施方式中,也提供一种包含本说明书中所记载的本发明的膜/片材的电子器件。

[0353] 在本发明的另一方面,令人惊讶地发现在催化剂中添加少量水能够形成反应性更高的系统,在该系统中组合物进行更迅速的聚合以提供具有改良特性的聚合物产品。因此,在本发明的一些实施方式中,本发明的组合物含有至少含有约5重量%的水的催化剂溶液。在本发明的另一些实施方式中,本发明的组合物含有含有约5重量%~约20重量%的水的

催化剂溶液。在本发明的另一些实施方式中,本发明的组合物含有含有约6重量%~约10重量%的水的催化剂溶液。

[0354] 从以下具体例中可知,通过在催化剂系统中添加特定量的水,能够在相当低的温度促进本发明的组合物的聚合。即,通过在催化剂系统中添加约8重量%的水,能够使聚合起始温度降低30℃。在图6中示出这种聚合起始温度的显著降低,其示出含有约7.6重量%的水的组合物的聚合起始温度与不含水的组合物的聚合起始温度的比较。很明显,通过添加水,聚合起始温度降低了30℃。

[0355] 有利的是,现已进一步发现含水催化剂溶液的老化会进一步提高催化剂的活性。因此,在本发明的一些实施方式中,该催化剂溶液老化至少10天。在本发明的另一些实施方式中,该催化剂溶液老化约10天~20天。在本发明的又一些实施方式中,该催化剂溶液老化约14天~18天。然而,应注意的是,在一些实施方式中,含水催化剂溶液能够老化少于10天或多于20天,这取决于所使用的催化剂的类型,所有使用的催化剂均在本发明的范围内。

[0356] 在以下实施例中,对本发明的一些化合物/单体、聚合物及组合物的制备和使用方法进行详细说明。具体制备方法在上述通常性说明的制备方法的范围内,并可作为示例。实施例仅用于说明的目的,并不意图限制本发明的范围。在实施例和整个说明书中使用的单体与催化剂的比例为摩尔比。

[0357] 实施例(通则)

[0358] 本说明书中所使用的以下缩写用于说明本发明的具体实施方式中所采用的一些化合物、仪器和/或方法:

[0359] HexTD:2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘;TD:四环十二碳烯;BuNB:5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯;PENB:5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯;PhNB:5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯;DecNB:5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯;HexNB:5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯;NBANB:2,2'-二(双环[2.2.1]庚烷-5-烯);CyHexNB:5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯;DCPD:3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-甲桥茚;NBD:双环[2.2.1]庚-2,5-二烯;TDD:1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二甲桥萘;NBC2DMSC2NB:1,3-双(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷;CPD3:3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲桥环戊并[b]萘;Pd785:双(三环己基膦)二乙酸钯(II);DANFABA:四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺;DCP:过氧化二异丙苯;Rhodorsil-2074:四-五氟苯基硼酸甲基苯基枯基钨;UV-CATA:二苯基-4,4'-二-C<sub>10-13</sub>-烷基钨衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐;EA:乙酸乙酯;THF:四氢呋喃;CH:环己烷;MCH:甲基环己烷;TFT:三氟甲苯;GPC:凝胶渗透色谱法;M<sub>w</sub>:重均分子量;GC:气相层析法;DSC:差示扫描量热法;TGA:热重分析;TMA:热机械分析;UV-VIS spectra:紫外可见光谱法。

[0360] 本说明书中使用的各种单体可以为市售品或能够按照美国专利申请第9,944,818号中所记载的步骤轻易地制备。

[0361] 实施例1~6

[0362] 在各实施例1~6中,通过将Pd785(0.031g,0.039mmol)溶解于催化剂输送溶剂(3.2g)中,制备了在氮环境下密封玻璃瓶中的催化剂备用溶液。实施例1:THF,实施例2及5:甲苯,实施例3:CH,实施例4:MCH,实施例6:TFT。在密封玻璃瓶中,氮环境下,通过将DANFABA(0.176g,0.22mmol)溶解于助催化剂输送溶剂THF或EA(3.2g)中,制备了助催化剂

备用溶液。用注射器抽取所需量的催化剂或助催化剂溶液并添加到单体。将样品HexTD (2.44g, 9.98mmol) 与所需溶剂 (0.07~0.08g, 0.00098mmol) 中的Pd785溶液及所需溶剂 (0.08g, 0.0055mmol) 中的DANFABA溶液混合。与所使用的催化剂输送溶剂无关地, 在所有混合物中, 混合物的单体/Pd785/DANFABA的摩尔比为约10000/1/5.6。

[0363] 然后, 将如上制备的实施例1~6的组合物在加热板上的密封玻璃瓶中, 在大气环境下, 以110°C加热3小时。通过实施超声波处理1小时, 在5~10g的THF中对所形成的聚合物进行了萃取。通过GPC, 使用THF作为冲提液, 分析THF萃取物以确定萃取聚合物的 $M_w$ 。萃取部分也通过GC进行分析以确定微反应的HexTD单体含量。未反应单体含量的GC分析用于测定在加热期间HexTD单体转化成聚合物的比率(转化率%)。在THF萃取后残留于玻璃瓶中的任意不溶性材料在110°C的真空烘箱中干燥20小时以确定THF不溶性聚合物的残留分率(不溶率%)作为固化度的示值。

[0364] 在表1中示出所使用的催化剂及助催化剂输送溶剂、固化材料的THF溶解部分的 $M_w$ 、不溶性材料分率及由Pd785/DANFABA催化的HexTD单体向其聚合物的转化率。从表1所示的数据可知, 使用THF等极性溶剂输送Pd785催化剂或DANFABA助催化剂会对单体向聚合物的转化率及所得聚合物的 $M_w$ 产生不利影响(实施例1及2)。在组合使用EA作为助催化剂输送溶剂而在甲苯(实施例5)、CH(实施例3)、MCH(实施例4)或TFT(实施例6)等非极性溶剂中输送Pd785时, HexTD的转化率及所得分子量会变高。

[0365] 表1

实施例 No.	输送 Pd785	输送 DANFABA	$M_w \times 1000$	不溶率%	转化率%
1	THF	THF	42	<1	35
2	甲苯	THF	201	45	45
3	CH	EA	228	76	82
4	MCH	EA	192	77	85
5	甲苯	EA	263	76	88
6	TFT	EA	268	94	93

[0367] 实施例7~13

[0368] 如表2所示, 对溶剂进行轻微变更, 除此以外, 基本上按照实施例1~6所示的步骤制备Pd785及DANFABA的溶液, 之后将其与HexTD混合以形成实施例7~13的组合物。然后, 在加热板上的密封玻璃瓶中, 在大气环境下, 以110°C分别加热各组合物。记录液体混合物变成凝胶所需的时间(胶化时间)。将结果示于表2。从表2所示的结果可知, 数据与实施例1~6所示的结果一致。即, 表1所示的聚合物转化率与以胶化时间测定的聚合率一致。各实施例7~13中的胶化时间受到催化剂或助催化剂输送溶剂的影响。如增加的胶化时间所示, THF等极性溶剂用于输送Pd785或DANFABA会降低聚合率(实施例7~9)。如减少的胶化时间所示, 非极性溶剂会提高聚合率(实施例10~13)。

[0369] 表2

实施例 No.	输送 Pd785	输送 DANFABA	胶化时间	
7	THF	THF	>180 分钟	
8	甲苯	THF	>180 分钟	
9	THF	EA	6 分钟	
10	MCH	EA	3 分钟	
11	甲苯	EA	3 分钟	
12	CH	EA	2.5 分钟	
[0371]	13	TFT	EA	2.5 分钟

[0372] 实施例14~17

[0373] (DSC测定)

[0374] 在密封玻璃瓶中,氮环境下如下制备催化剂及助催化剂备用溶液:将Pd785(0.015g,0.019mmol)溶解于1.6g的TD(用于实施例15及16),将Pd785(0.03g,0.038mmol)溶解于3.2g的THF(用于实施例14),将Pd785(0.031g,0.039mmol)溶解于3.2g的MCH(用于实施例17),DANFABA(0.174g,0.22mmol)溶解于3.2g的THF(用于实施例14及15),并且将DANFABA(0.174g,0.22mmol)溶解于3.2g的EA(用于实施例16及17)。

[0375] 在玻璃瓶中,制备TD(1.92g,12mmol)及BuNB(1.2g,7.98mmol)的混合物并用于各实施例14~17。如上所述,向该混合物添加了在所需催化剂输送溶剂中的Pd785溶液,并如上所述添加了在所需助催化剂输送溶剂中的DANFABA。与所使用的催化剂输送溶剂无关地,在所有组合物中,混合物的单体/Pd785/DANFABA的摩尔比保持约10500/1/5。

[0376] 在20°C~150°C范围内,以5°C/min的温度梯度,将少量的上述混合物用于DSC测定。测定了聚合期间产生的放热。将各约1g的这些混合物在铝盘中、大气环境下的加热板上以110°C加热3小时。在加热前及加热后测定材料的重量以确定重量损失分率。同样地,将各约2g的残留混合物在密封玻璃瓶中以110°C进行加热。记录液体组合物变成凝胶所需的时间(胶化时间)。将结果示于表3。

[0377] 在催化剂及助催化剂均在THF中输送时,观察到的放热为最低(82J/g)且胶化时间更长(60秒)(实施例14)。在MCH中输送Pd785且在EA中输送DANFABA时,获得了与实施例1~13所示的结果一致的更高的放热(237J/g)、更短的胶化时间(45秒)及最少的重量损失(20%),即THF等极性溶剂提供更低的聚合效率,而MCH等非极性溶剂提供更高的聚合效率。图1示出DSC热图像,其中使用THF作为催化剂及助催化剂输送溶剂会提高峰温度,而使用MCH输送Pd785且使用EA输送DANFABA会降低峰温度。在未使用催化剂或助催化剂输送溶剂的比较例1中胶化时间最长。如放热开始较晚所证实,图1的DSC热图像示出,在比较例1中,聚合也会在约88°C的高温下开始。实施例14~17及比较例1的结果证实,使用催化剂输送溶剂不仅有利于催化剂及助催化剂更好地溶解或分散到单体中,还可以获得具有分子量更大的且特性更好的聚合物。另外,如表3所示的数据所证实,MCH等非极性溶剂比THF等极性溶剂更有利于聚合效率。

[0378] 表3

实施例 No.	输送 Pd785	输送 DANFABA	重量损失 (%)	胶化时间 (秒)	放热 (J/g)
比较例 1	无溶剂	无溶剂	49	540	272
[0379] 14	THF	THF	37	60	82
15	TD	THF	55	45	134
16	TD	EA	29	50	138
17	MCH	EA	20	45	237

[0380] 实施例18~22

[0381] (DSC测定)

[0382] 将在实施例14~17中制备的Pd785的催化剂备用溶液用于这些实施例18~21。在TFT及LiFABA中制备的Pd785的备用溶液在实施例22中用作助催化剂。将Pd785 (0.032g, 0.041mmol) 溶解于3.2g的TFT, 将LiFABA (0.174g, 0.2mmol) 溶解于3.2g的THF。

[0383] 在玻璃瓶中制备的TD (1.92g, 12mmol) 及BuNB (1.2g, 7.98mmol) 的混合物用于各实施例18~22。向各组合物添加了在所需催化剂输送溶剂中的Pd785溶液 (0.16g, 0.0019mmol) 及在所需助催化剂输送溶剂中的DANFABA溶液 (0.16g, 0.01mmol)。与所使用的催化剂输送溶剂无关地, 在所有实施例中, 组合物的单体/Pd785/DANFABA或LiFABA的摩尔比保持约10500/1/5.3。

[0384] 在20℃~250℃范围内, 以5℃/min的温度梯度, 将上述组合物的一部分用于DSC测定。测定聚合期间产生的放热。将各约1g的这些组合物在铝盘中、大气环境下的加热板上以110℃加热3小时。在加热前及加热后测定材料的重量以确定重量损失分率。同样地, 将各约2g的残留混合物在密封玻璃瓶中以110℃进行加热。记录液体混合物变成凝胶所需的时间(胶化时间)。将结果示于表4。

[0385] 表4

实施例 No.	输送 Pd785	输送 LiFABA	重量损失 (%)	胶化时间 (秒)	放热 (J/g)
比较例 2	无溶剂	无溶剂	100	>3 小时	无
[0386] 18	THF	THF	33	1200	353
19	TD	THF	--	--	338
20	THF	EA	27	600	380
21	MCH	EA	33	270	369
22	TFT	EA	29	165	382

[0387] 通过重量损失、胶化时间及Pd785/LiFABA系统(实施例22)所产生的放热测定的聚合效率也遵循实施例14~17所示的Pd785/DANFABA中观察到的相同动作, 即便该影响在此情况下不太显著。然而, 图2所示的DSC热图像明确表示, 在使用MCH或TFT等非极性溶剂输送Pd785且结合使用EA输送LiFABA时, 转变为更低的聚合温度。在比较例2中, 在100℃加热3小时后重量损失达100%且在固化步骤中未形成凝胶, 这表明在这些条件下未发生单体的聚合。这通过比较例2的组合物在DSC测定期间未观察到放热而表明未发生聚合的情况进一步得到证实。实施例18~22及比较例2的结果证实, 使用合适的催化剂输送溶剂不仅有利于催化剂及助催化剂更好地溶解或分散到单体中, 还可以获得具有优异成膜特性的聚合物及其他特性的优势。

[0388] 实施例23~28

[0389] 按照实施例14~17所示的步骤,制备了Pd785及DANFABA备用溶液。然后,如表5所示,使用NBANB(实施例23及24)、CyHexNB(实施例25及26)及TD(实施例27及28)作为单体及各种不同的溶剂,除此以外,基本上按照实施例14~17的步骤制备了各种组合物。并且,在各实施例23~28中,单体/Pd785/DANFABA的摩尔比保持约10000/1/5。组合物在开放式铝盘中以110℃固化3小时以生成重量损失数据。混合物也在密封玻璃瓶中以110℃固化以观察胶化时间。表5示出在实施例23~28中获得的结果。再次观察到,如通过在开放式铝盘中进行110℃、3小时的固化步骤期间的重量损失(单体损失)或在密封玻璃瓶中在110℃凝胶化(形成固体聚合物)所需的时间所测定,与使用THF输送Pd785及DANFABA来进行聚合相比,使用MCH输送Pd785并使用EA输送DANFABA有利于聚合效率。

[0390] 表5

实施例 No.	单体	输送 Pd785	输送 DANFABA	重量损失 (%)	胶化时间 (秒)
23	NBANB	THF	THF	25	120
24	NBANB	MCH	EA	20	80
25	CyHexNB	THF	THF	21	75
26	CyHexNB	MCH	EA	17	55
27	TD	THF	THF	36	60
28	TD	MCH	EA	26	45

[0392] 实施例29~37

[0393] 储存寿命研究

[0394] 如表6及表7所示,在各实施例29~37中,所使用的单体为摩尔比为60:40的TD及BuNB且用不同的溶剂输送催化剂及助催化剂,除此以外,基本上按照实施例14~22所示的步骤制备了各种组合物。将在玻璃瓶中制备的组合物保持在环境温度并目视观察其粘度。将粘度增加记录为不粘、稍粘、粘、胶、软膜及膜以预估在环境温度的粘度或热固化程度。若混合物保持不粘、稍粘或粘,并且该混合物仍能够倒在基板上被固化并形成膜,则可以视为使用期限良好。将结果示于表6(LiFABA作为助催化剂)及表7(DANFABA作为助催化剂)。含有LiFABA作为助催化剂(实施例29~33)的组合物通常具有比DANFABA(实施例34~37)更良好的使用期限。该观察结果与图2(LiFABA)和图1(DANFABA)所示的DSC热分析图一致,其中含有LiFABA作为助催化剂的组合物在约70℃(图2)下开始固化(发生放热),而含有DANFABA作为助催化剂的组合物在约30℃(图1)下开始固化(发生放热)。催化剂及助催化剂输送溶剂的选择也影响使用期限。使用THF输送催化剂及助催化剂会延长使用期限,但使用TFT或MCH会缩短使用期限。

[0395] 表6

实施例 No.	输送 Pd785	输送 LiFABA	粘度					
			3 小时	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 7 天
29	THF	THF	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘
30	THF	EA	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘
31	MCH	EA	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘
32	TFT	THF	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘
33	TFT	EA	不粘	不粘	稍粘	稍粘	稍粘	稍粘

[0397] 表7

实施例 No.	输送 Pd785	输送 DANFABA	粘度							
			0.75 小时	1 小时	1.5 小时	2 小时	3 小时	4 小时	7 小时	1 天
[0398] 34	THF	THF	不粘	不粘	不粘	不粘	粘	极粘	胶	胶
35	TD	THF	不粘	粘	胶	胶	胶	胶	胶	软膜
36	TD	EA	不粘	不粘	不粘	稍粘	胶	胶	胶	胶
37	MCH	EA	粘	极粘	胶	胶	软膜	软膜	软膜	膜

## [0399] 实施例38

[0400] 在作为溶剂的THF中制备了Pd785(1重量%)及LiFABA(5重量%)备用溶液。然后,将PENB(5.95g,30mmol)与Pd785溶液(0.24g,0.003mmol)及LiFABA溶液(0.15g,0.009mmol)混合。单体: Pd785:LiFABA的摩尔比为约10000:1:3。将该组合物刮涂在玻璃基板上并用烘箱在80℃、110℃、120℃及130℃固化1小时以形成约100~300μm厚度的膜。在氮环境下,以10℃/min的温度梯度,将TGA用于确定损失5重量%膜的温度( $T_{d5}$ )。该测定表明由于固化不足或转化成聚合物的单体低于100%,膜中仍存在任意残留单体。在10GHz的频率下,测定了各种膜的介电常数(Dk)及介电损耗因数( $\tan\delta$ 或Df)。进而,将在各种固化温度形成的约0.1~0.2g的膜用THF(6~8g),在30℃萃取60分钟以去除膜中存在的未反应单体。通过GC分析THF萃取物以确定膜中的残留单体含量并计算PENB单体向聚合物膜的转化率。表8所示的数据表明在转化率(残留单体在膜中的存在量)、通过TGA测定的 $T_{d5}$ 及介电损耗因数(Df)之间存在相关性。图3示出残留单体与Df之间的关系。根据留在膜中的残留单体量来计算转化率。从表8所示的数据可知残留单体越多, $T_{d5}$ 越低。此外,随着残留单体的增加,Df会变高。

[0401] 该实施例38进一步证实采用合适的本体聚合条件非常重要,由此能够实现单体的最大转化率以改良热特性及介电特性。

[0402] 表8

固化温度 (°C)	残留单体 (%)	单体转化率 (%)	$T_{d5}$ (°C)	Df (10GHz)
[0403] 80	12.5	87.5	138	0.00309
110	8.5	91.5	203	0.00254
120	5.1	94.9	227	0.00215
130	2	98	232	0.00186

## [0404] 实施例39

[0405] 在密封瓶中制备了THF或MCH中的Pd785(1重量%)及THF或EA中的DANFABA(5重量%)。通过将Pd785/THF及DANFABA/THF添加到HexNB(3.56g,21.2mmol)或将Pd785/MCH及DANFABA/EA添加到HexNB(3.56g,21.2mmol)中,制备了两种组合物。单体: Pd785:DANFABA比率保持约10000:1:5。将这些组合物刮涂在玻璃基板上并分别在80℃、100℃及120℃固化1小时。在10GHz下测定了介电损耗因数(Df)。图4示出与催化剂及助催化剂均在THF中输送相比,Pd785在MCH中输送且DANFABA在EA中输送时Df值低如所期。

## [0406] 实施例40~45

[0407] 按照实施例14~17所示的步骤,在Pd785中使用MCH作为溶剂且在DANFABA中使用EA作为溶剂,制备了Pd785及DANFABA备用溶液。然后,制备如下组合物:实施例40中的CyHexNB/BuNB(60/40摩尔比)、实施例41中的TD/BuNB(60/40摩尔比)、实施例42中的

CyHexNB/BuNB/NBD (50/40/10摩尔比)、实施例43中的TD/BuNB/NBD (50/40/10摩尔比)、实施例44中的CyHexNB/BuNB/CPD3 (50/40/10摩尔比)、实施例45中的CyHexNB/BuNB/CPD 3 (50/40/10摩尔比)及4份热自由基引发剂/每一百份DCP。在各组合中,单体/Pd785/DANFABA的摩尔比保持约10000/1/5。将这些组合物倒在玻璃基板上并进行刮涂以形成约10cmx6cm长方形形状,之后在110℃固化3小时以形成约200~500 $\mu$ m厚度的长方形膜。将这些膜在约120~150℃进一步真空处理3~6小时以去除存在的任何残留单体。将长方形膜切成小长方形用于TMA,并测定测定10GHz的频率下的介电常数(Dk)及介电损耗因数(Df)等电特性。在表9中示出玻璃化转变温度( $T_g$ )、作为损失5重量%的膜重量的温度( $T_{d5}$ )的热分解温度、热膨胀系数(CTE)、通过本发明中记载的步骤制备的膜的Dk及Df。

[0408] 表9

实施例 No.	CTE (ppm/K)	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	10GHz 下的 Dk	10GHz 下的 Df
比较例 3	109	313	331	2.4	0.00820
40	99	350	328	2.21	0.0010
41	91	329	312	2.27	0.0009
42	88	329	294	2.36	0.0008
43	86	317	301	2.23	0.0010
44	86	329	284	2.21	0.0022
45	89	364	288	2.20	0.0010

[0410] 该膜能够具有高 $T_g$ 、高 $T_{d5}$ 、低CTE、低Dk及低Df。进而,如实施例45,通过添加DCP等热自由基产生剂,使用去除残留单体的第二固化途径时会使10GHz下的Df比未使用去除残留单体的第二固化途径的实施例44进一步降低至0.001。

[0411] 实施例46

[0412] 将Pd785 (1重量%,在THF或MCH)、Rhodorsil-2074 (约5.5重量%,在THF、EA或BuNB)及UV-CATA (约7重量%)与BuNB (3g,20mmol)混合以制备一系列组合物。将BuNB与Pd785的摩尔比设为10000:1 (0.002mmol的Pd785)且将BuNB与Rhordorsil-2074或UV-CATA的摩尔比设为10000:4 (0.008mmol的Rhordorsil-2274或UV-CATA)。这些组合物(各1g)在加热板上的铝盘(向大气开放),以110℃固化2小时。测定所形成的膜的最终重量并计算在固化期间损失的单体量。在使用不同溶剂输送催化剂及助催化剂时,重量损失或单体损失表示固化步骤的效率。表10示出重量损失数据。该数据证实在THF等配位溶剂中输送催化剂及助催化剂时反应性低,而在MCH等非配位溶剂中输送Pd785时会提高固化效率。

[0413] 也在环境温度评价了这些组合物的储存寿命稳定性。这些组合物的聚合缓慢使其缓慢成为粘性材料,最终变成胶或膜。若组合物在粘度增加的情况下仍能够倒出,则可用于形成膜。然而,一旦组合物变成胶或膜之后,则它们不再可用。被认为不粘(n.viscous)、稍粘(s.viscous)、极粘(v.viscous)的溶液是能够倒出的。表11示出实施例46的这些组合物的使用期限,证实能够通过催化剂或助催化剂输送溶剂改变使用期限。将UV-CATA作为助催化剂时具有比Rhordorsil-2074更优异的储存寿命稳定性。输送Pd785的MCH及输送UV-CATA的EA具有最佳使用期限稳定性(2周)、最佳固化效率及在固化期间最低的重量损失(损失31%重量,69%的单体转化为膜)。

[0414] 表10

输送 Pd785	输送 Rhordorsil-2074	输送 UV-CATA	固化后的膜重量 (g)	重量损失 (%)
THF	THF		0.20	80
MCH	THF		0.44	56
[0415] MCH	EA		0.40	60
THF		THF	0.40	60
MCH		THF	0.48	52
MCH		EA	0.69	31
MCH		BuNB	0.47	53

[0416] 表11

输送 Pd785	输送 Rhordorsil-2074	输送 UV-CATA	第 0 天	第 8 天	第 12 天	第 14 天	第 23 天
THF	THF		不粘	不粘	稍粘	极粘	胶
MCH	THF		不粘	不粘	稍粘	胶	凝胶
[0417] MCH	EA		不粘	不粘	稍粘	胶	凝胶
THF		THF	不粘	不粘	不粘	不粘	不粘
MCH		THF	不粘	不粘	不粘	稍粘	粘
MCH		EA	不粘	不粘	不粘	粘	胶
MCH		BuNB	不粘	稍粘	凝胶	凝胶	凝胶

## [0418] 实施例47

[0419] 将Pd520 (0.9重量%, 在THF、EA或BuNB中) 及Rhordorsil-2074 (约5.5重量%, 在THF或EA中) 与BuNB (3g, 20mmol) 混合以制备一系列组合物。BuNB与Pd520的摩尔比保持10000:1 (0.001mmol的Pd520) 且BuNB与Rhordorsil-2074的摩尔比保持10000:4 (0.016mmol的Rhordorsil-2074)。将各1g的这些组合物放在铝盘并在365nm波长下曝光于3J/cm<sup>2</sup>辐射。所有组合物在受到辐射后均变成粘性膜或胶状物, 这表明其光固化能力。

[0420] 这些光固化组合物的储存寿命稳定性也在环境温度、黄光下进行评估以防止任何光学反应。这些混合物的缓慢的热聚合使其变粘, 最后变成胶或膜。若组合物在粘度增加的情况下仍能够倒出, 则可用于形成膜。然而, 一旦制剂变成胶状或膜状, 则它们不再可用。被认为不粘(n.viscous)、稍粘(s.viscous)、极粘(v.viscous)的溶液是能够倒出的。表12示出实施例47的这些组合物的使用期限, 证实能够通过这些光固化组合物的催化剂或助催化剂输送溶剂改变储存寿命。使用THF等配位溶剂输送Rhordorsil-2074, 能够提高这些光固化组合物的使用期限稳定性。

[0421] 表12

输送 Pd-520	输送 Rhordorsil-2074	第 0 天	第 9 天	第 13 天	第 16 天	第 26 天
[0422] BuNB	THF	不粘	稍粘	稍粘	粘	粘
THF	THF	不粘	粘	粘	极粘	极粘
BuNB	EA	不粘	胶	凝胶	凝胶	凝胶
EA	EA	不粘	胶	胶	凝胶	凝胶

## [0423] 实施例48

[0424] 将Pd785 (0.039g, 0.005mmol) 及LiFABA (0.13g, 0.015mmol) 的混合物与THF (4.97g) 混合, 并将0.1g的该混合物添加到HexNB (8.92g, 53.1mmol) 中。将HexNB与Pd785的

摩尔比设为52100:1 (0.001mmol的Pd785) 且将HexNB与LiFABA的摩尔比设为52100:3 (0.003mmol的LiFABA)。在环境温度, 对该溶液实施90分钟超声波处理, 并用0.2 $\mu$ m的PTFE过滤器进行过滤。将该溶液刮涂在玻璃基板上并在氮环境下以110 $^{\circ}$ C固化3小时以获得140 $\mu$ m厚度的膜。测定该悬空膜的UV-VIS光谱并示于图5。在400~800nm波长区域获得的透明度(T%) 大于90%, 这接近92%的能够预期的最大T%。因此, 通过本发明中记载的方法形成的膜适于要求透明度高的膜的光学应用。

[0425] 实施例49~52

[0426] 将Pd785 (0.03g) 溶解于无水THF (3.2g) 以制备1重量%溶液。在玻璃瓶中, 将该溶液的一部分 (1.01g) 与蒸馏水 (0.083g) 混合以形成Pd785/水/THF混合物, 其中混合物的含水量为约7.6重量%, 将该玻璃瓶用隔膜盖(septum cap) 密封。在用隔膜盖密封的玻璃瓶中, 将LiFABA (0.174g) 溶解于无水THF (3.2g) 或无水EA (3.2g) 以形成约5重量%的LiFABA溶液。将TD (1.92g, 12mmol) 及BuNB (1.2g, 8mmol) 在玻璃瓶中混合 (TD/BuNB为60/40摩尔比)。将LiFABA (0.16g) 及Pd785 (0.16g) 溶液添加至这些单体混合物中。与所使用的催化剂输送溶剂无关地, 在所有实施例中, 组合物的单体/Pd785/LiFABA的摩尔比保持约10000/1/5。含水Pd785溶液在制备后1小时内新鲜使用或老化16天后使用以允许由与介质中存在的水的反应导致的任意Pd785的转换。将混合物的小样 (约0.8g~1g) 在玻璃瓶中以110 $^{\circ}$ C加热, 并针对各混合物记录液体混合物变成固体所需的时间 (胶化时间)。在表13中示出实施例49~52的组合物, 其中包括Pd785/THF溶液中未添加任何水的实施例18及20。胶化时间明确表明, 在Pd785/THF催化剂输送介质中含水时聚合效率会提高。在Pd785/THF/水混合物老化时, 聚合效率会进一步提高。图6示出实施例18及实施例49的DSC图比较, 其明确证实若在Pd785/THF催化剂输送介质中含水, 则会通过将放热开始温度设为较低, 提高聚合效率。

[0427] 表13

实施例 No.	Pd785 输送介质	LiFABA 输送介质	胶化时间	放热
实施例 18	THF	THF	1200 秒	353J/g
实施例 49	THF/水 (新鲜)	THF	360 秒	324J/g
实施例 50	THF/水 (老化)	THF	180 秒	--
实施例 20	THF	EA	600 秒	--
实施例 51	THF/水 (新鲜)	EA	240 秒	--
实施例 52	THF/水 (老化)	EA	150 秒	--

[0428] 实施例53~57

[0430] 储存寿命研究

[0431] 将Pd785溶解于各种溶剂 (二氯甲烷、甲苯、二甲苯或THF) 以形成1重量%溶液。将Pd785/THF溶液的一部分 (3g) 与蒸馏水 (0.3g, 在催化剂系统中具有10重量%的水) 混合并在环境温度老化15天。LiFABA溶解于无水EA以形成5重量%溶液。将HexNB (3.56g, 20mmol) 与Pd785溶液 (0.16g) 及LiFABA溶液 (0.1g) 混合。各组合物的单体/Pd785/LiFABA的摩尔比保持约10000/1/3。将这些混合物保持在约23 $^{\circ}$ C的环境温度, 并目视记录其粘度为不粘 (n. 粘)、稍粘 (s. 粘)、粘 (v) 或胶以评价这些组合物的储存寿命。所有组合物在制备后不久均不粘且在粘度增加前保持该状态至少1天 (24小时)。表15及16示出这些观察。若这些混合物能够倒在玻璃等基板上以形成膜 (即未胶化), 则视为储存寿命良好。组合物的储存寿命取决

于Pd785催化剂输送溶剂,并受到催化剂输送溶剂的配位能力调节,该催化剂输送溶剂的配位能力记载为溶剂对过渡金属的配位能力的量数的配位能力指数( $\alpha$ ) (参考Chem. Eur. J. 2020, 26, 4350-4377)。例如THF ( $\alpha = -0.3$ ) 等对过渡金属具有更高的配位能力的溶剂具有更长的储存寿命,而例如甲苯 ( $\alpha = -1.3$ ) 等对过渡金属的配位能力更低的溶剂具有更短的储存寿命。尽管由于在氯中存在孤对电子而能够与过渡金属配位 (J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3762-3764), 但通常将二氯甲烷视为 $\alpha$ 值为1.8的具有极性的非配位溶剂 (参考J. Am. Chem. Soc. 1998, 110, 5293)。表14所示的储存寿命结果表明二氯甲烷起到非配位溶剂的作用。因此,本发明的组合物的储存寿命能够通过选择适当的Pd785催化剂输送溶剂来进行调整。如上所述,含有Pd785/THF/水的组合物为例外,这表明在老化期间存在水,会使这类催化剂系统可以转化成更具有活性的物种。

[0432] 将密封玻璃瓶中的实施例53、56及57的各约1g的组合物在加热板上加热至120℃并记录混合物变成凝胶的时间。实施例53的组合物在3分30秒内变成凝胶。如表14所示,实施例56的组合物在5分钟内胶化,实施例57的组合物在3分15秒内胶化,这证实了在催化剂输送介质中含水会提高聚合效率的同时降低储存寿命。尽管在实施例56及57的催化剂输送介质中均使用了更多配位THF,但实施例57的组合物反应性类似于实施例53的组合物反应性而不是类似于实施例56的组合物反应性。在实施例57中,在催化剂输送介质中含水而无法使其减少配位,这是由于存在氧的孤对电子,因此水对过渡金属具有高配位能力。在配位能力等级中将水的 $\alpha$ 值设为零,这使其比THF更容易与过渡金属配位。发生这些催化活性差异必定是因为在原位生成更多活性催化剂物种的水与Pd785的反应。Pd785/THF/水的催化活性(实施例57中,在120℃胶化时间为3分15秒)与Pd785/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(实施例53中,胶化时间为3分30秒)相似,但实施例57的储存寿命比实施例53长(至少长2倍)(参考图15)。

[0433] 表14

实施例No.	溶剂	$\alpha$ 等级	第0天	第3周	第4周	第7周
实施例55	二甲苯	-0.5	不粘	不粘	稍粘	粘
实施例56	THF	-0.3	不粘	不粘	不粘	不粘

[0435] 表15

实施例 No.	溶剂	$\alpha$ 等级	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 7 天
实施例 53	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-1.8	粘	凝胶		
实施例 54	甲苯	-1.3	不粘	不粘	稍粘	粘

实施例 57	THF/水	0~-0.3	不粘	稍粘	粘	
--------	-------	--------	----	----	---	--

[0438] 实施例58

[0439] 通过刮涂法,将实施例53、55、56及57的组合物涂布至玻璃基板上以形成约100~160 $\mu$ m的长方形膜,并在氮环境下,以130℃固化2小时。实施例53的膜厚为115 $\mu$ m;实施例55的膜厚为110 $\mu$ m;实施例56的膜厚为160 $\mu$ m;且实施例57的膜厚为150 $\mu$ m。通过热机械分析(TMA)测定玻璃化转变温度( $T_g$ )及热膨胀系数(CTE),通过热重分析(TGA)测定5重量%分解温度( $T_{d5}$ ),并通过Instron测定了抗拉强度、杨氏模量及断裂伸长率(ETB)。也在10GHz的频率下测定了介电常数(Dk)及介电损耗因数(Df)。表16示出所获得的结果。所获得的结果表明,在利用足够高的聚合温度及更长的反应时间时,使用组合物形成的膜通过调整其聚

合效率及储存寿命(即在通过更改催化剂输送溶剂来改变催化剂反应性时)成为具有改良的热机械特性、低介电常数及低介电损耗因数的膜。这些实施例证实通过实施本发明获得的益处。重要的是,应注意本说明书中所记载的本发明的组合物的催化剂反应性及储存寿命的调整不会影响由其形成的聚合物膜的热、机械或电特性。

[0440] 表16

实施例 No.	Dk	Df	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d5</sub> (°C)	抗拉强度 (MPa)	杨氏模量 (GPa)	ETB (%)
[0441] 实施例 53	2.28	0.00037	182	248	373	17	0.34	82
实施例 55	2.21	0.00040	176	242	376	--	--	--
实施例 56	2.30	0.00038	182	240	372	16	0.39	86
实施例 57	2.26	0.00027	207	235	374	23	0.53	88

[0442] 比较例1

[0443] 在玻璃瓶中制备TD(3.85g,24.0mmol)及BuNB(2.4g,16mmol)的混合物并用于聚合。向该混合物添加了Pd785(0.0031g,0.0039mmol)及DANFAB A(0.016g,0.02mmol)。混合物的单体/Pd785/DANFABA的摩尔比为约10250/1/5.1,这与实施例14~17中使用的催化剂使用量类似。沉淀于瓶底的一些粉末表明不存在催化剂输送溶剂时催化剂及助催化剂无法完全溶解。通过DSC分析该组合物的样品。将约1g的该混合物在铝盘中、大气环境下的加热板上以110°C加热3小时。在固化前及固化后测定材料的重量以确定重量损失分率。同样地,将约2g的混合物在密封玻璃瓶中以110°C进行加热。记录液体混合物变成凝胶的时间(胶化时间)。将结果示于表3。

[0444] 比较例2

[0445] 在玻璃瓶中制备TD(3.85g,24mmol)及BuNB(2.4g,16mmol)的混合物并用于聚合。向该混合物添加了Pd785(0.0031g,0.0039mmol)及LiFABA(0.017g,0.02mmol)。混合物的单体/Pd785/LiFABA的摩尔比为约10250/1/5.1,这与实施例18~22中使用的催化剂使用量类似。沉淀于瓶底的一些粉末表明不存在催化剂输送溶剂时催化剂及助催化剂无法完全溶解。通过DSC分析该组合物的样品。将约1g的该混合物在铝盘中、大气环境下的加热板上以110°C加热3小时。在固化前及固化后测定材料的重量以确定重量损失分率。同样地,将约2g的混合物在密封玻璃瓶中以110°C进行加热。记录液体混合物变成凝胶的时间(胶化时间)。将结果示于表4。

[0446] 比较例3

[0447] 将Pd785(0.031g,0.039mmol)溶解于约3.2g的TESNB作为催化剂输送介质。将DANFABA(0.174g,0.22mmol)溶解于3.2g的TESNB作为助催化剂输送介质。在玻璃瓶中混合TD(1.6g,9.98mmol)、BuNB(1.2g,7.98mmol)及TESNB(0.24g,1.11mmol),并添加了TESNB(0.16g)中的Pd785及TESNB(0.14g)中的DANFABA。该混合中具有TESNB的总量为0.54g(1.99mmol)。TD/BuNB/TESNB混合物的摩尔比为50/40/10。将约1g的该混合物在铝盘中、大气环境下的加热板上以110°C加热3小时。在固化前及固化后测定材料的重量以确定重量损失分率为18%。同样地,将约2g的混合物在密封玻璃瓶中以110°C进行加热。液体混合物变成凝胶的时间(胶化时间)记录为150秒。该比较例3表示, TESNB等极性单体能够用作催化剂输送介质,来代替催化剂输送溶剂。测定使用MCH输送Pd785且使用EA输送DANFABA的TD/

BUNB/TES NB(50/40/10)膜的特性并将其示于表9。尽管添加了能够替代MCH及EA的TESNB等极性单体,对玻璃化转变温度及CTE不会产生不利影响,但该组合物的介电损耗因数(Df)明显地更高(0.0082)。这表明能够溶解催化剂或助催化剂成分的极性单体并不一定对介电损耗因数等其他特性有利。

[0448] 尽管通过某些所述实施例对本发明进行了说明,但不应解释为受其限制,而应理解为本发明包括如上文所公开的通用领域。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种修改和实施。

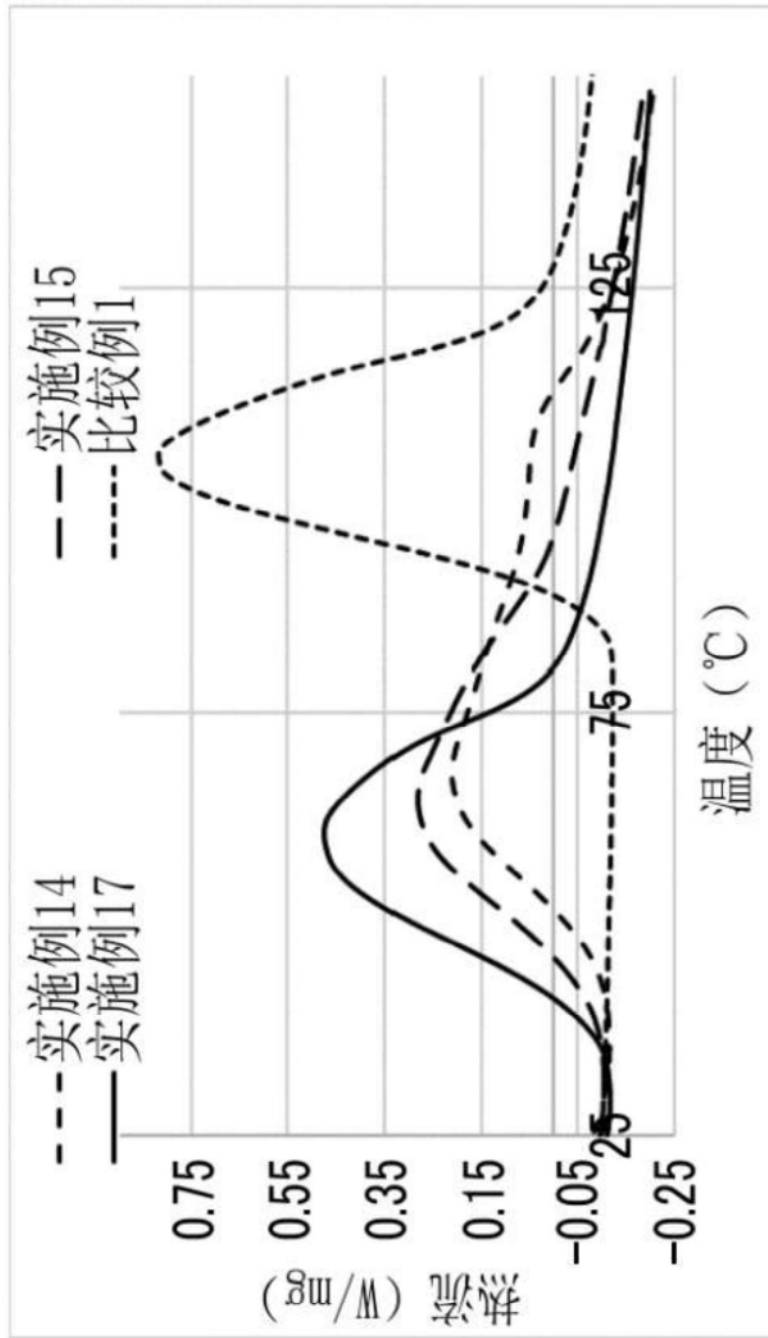


图1

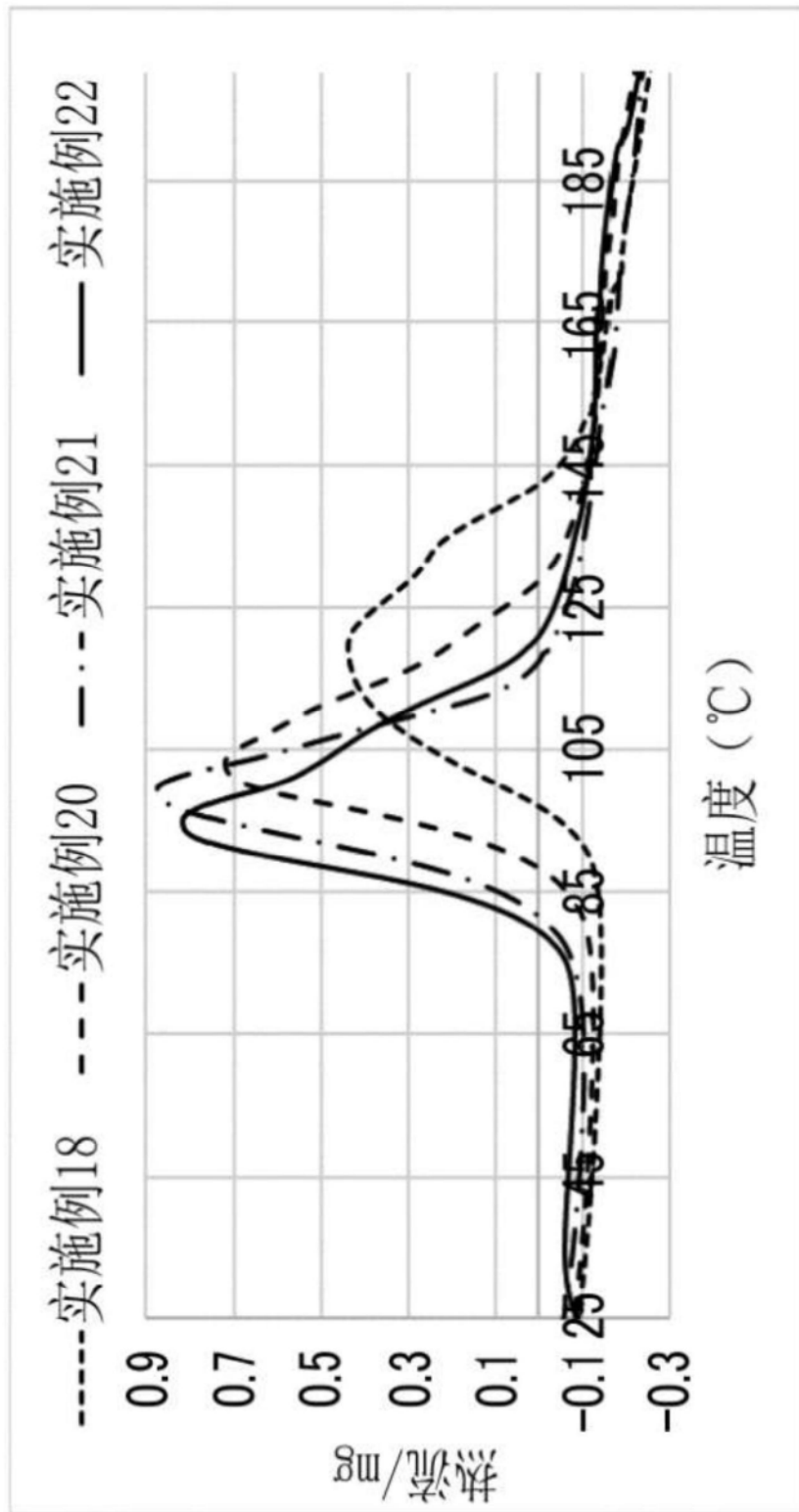


图2

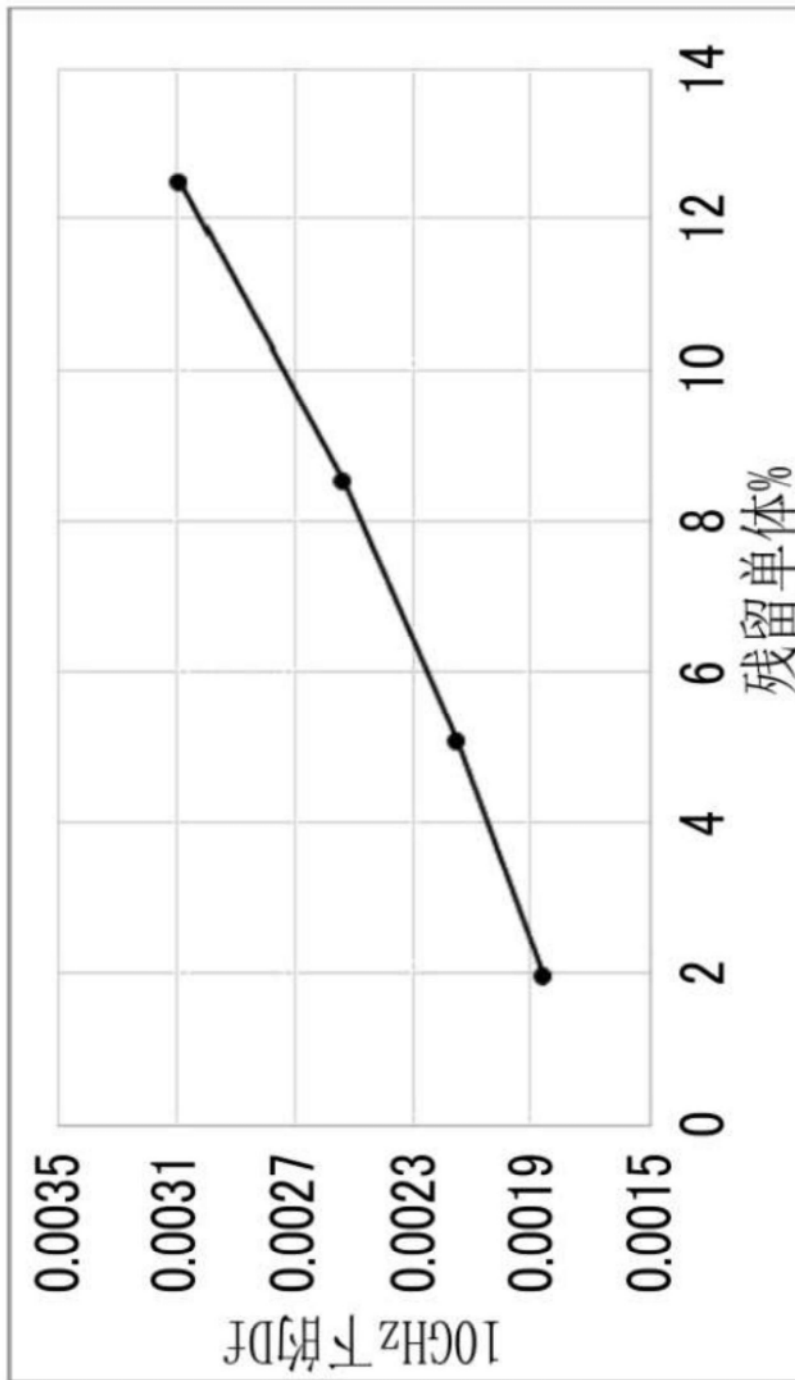


图3

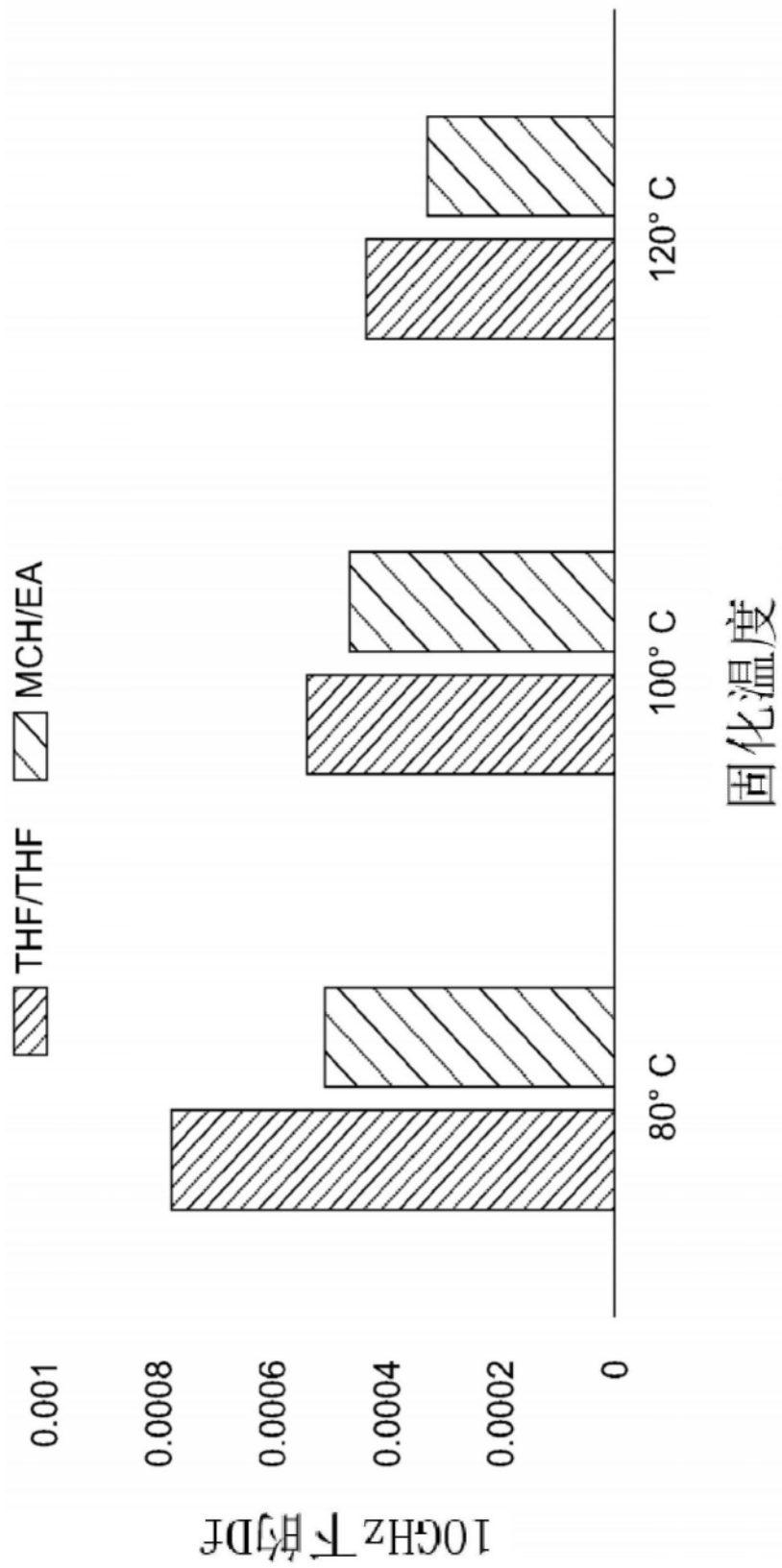


图4

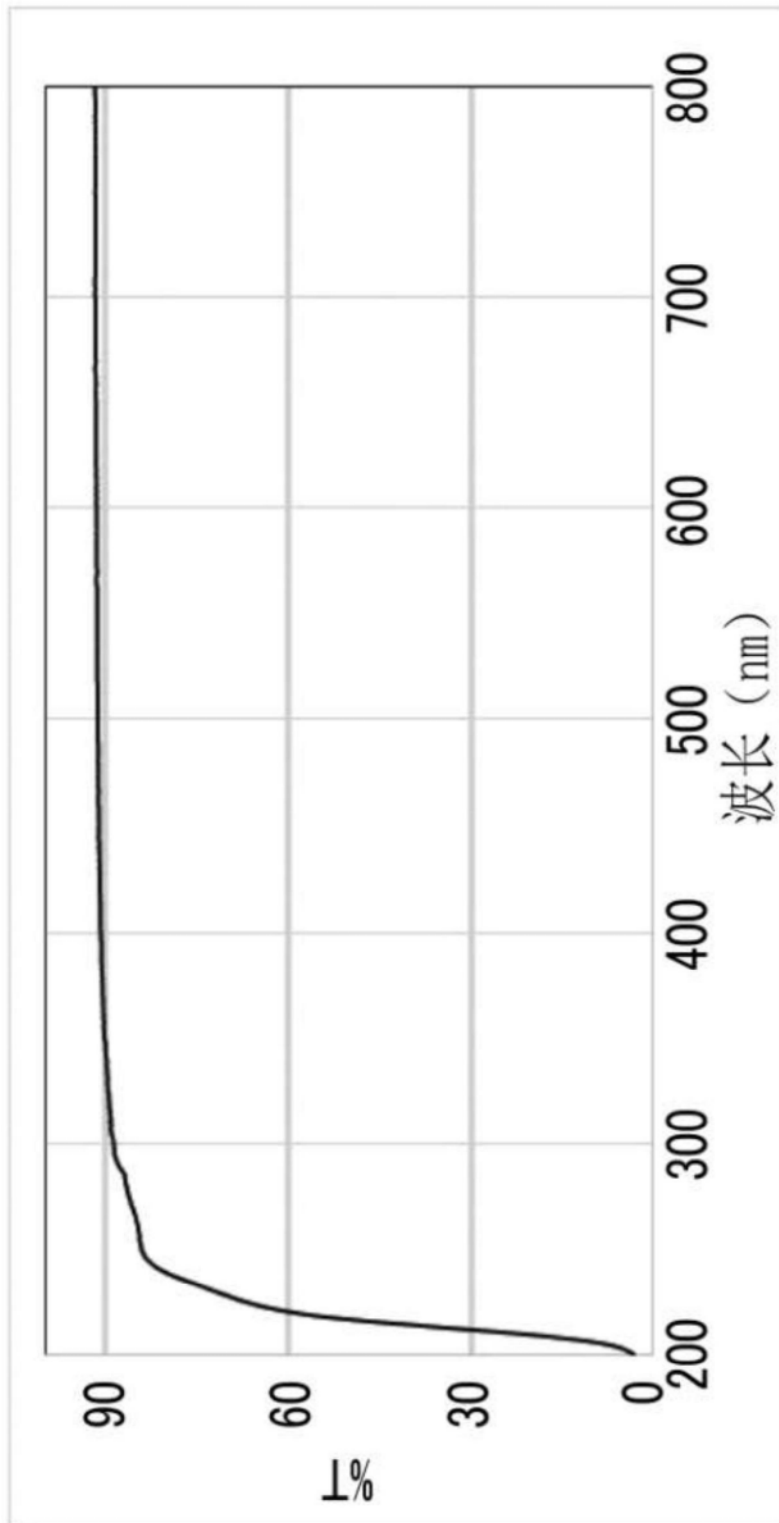


图5

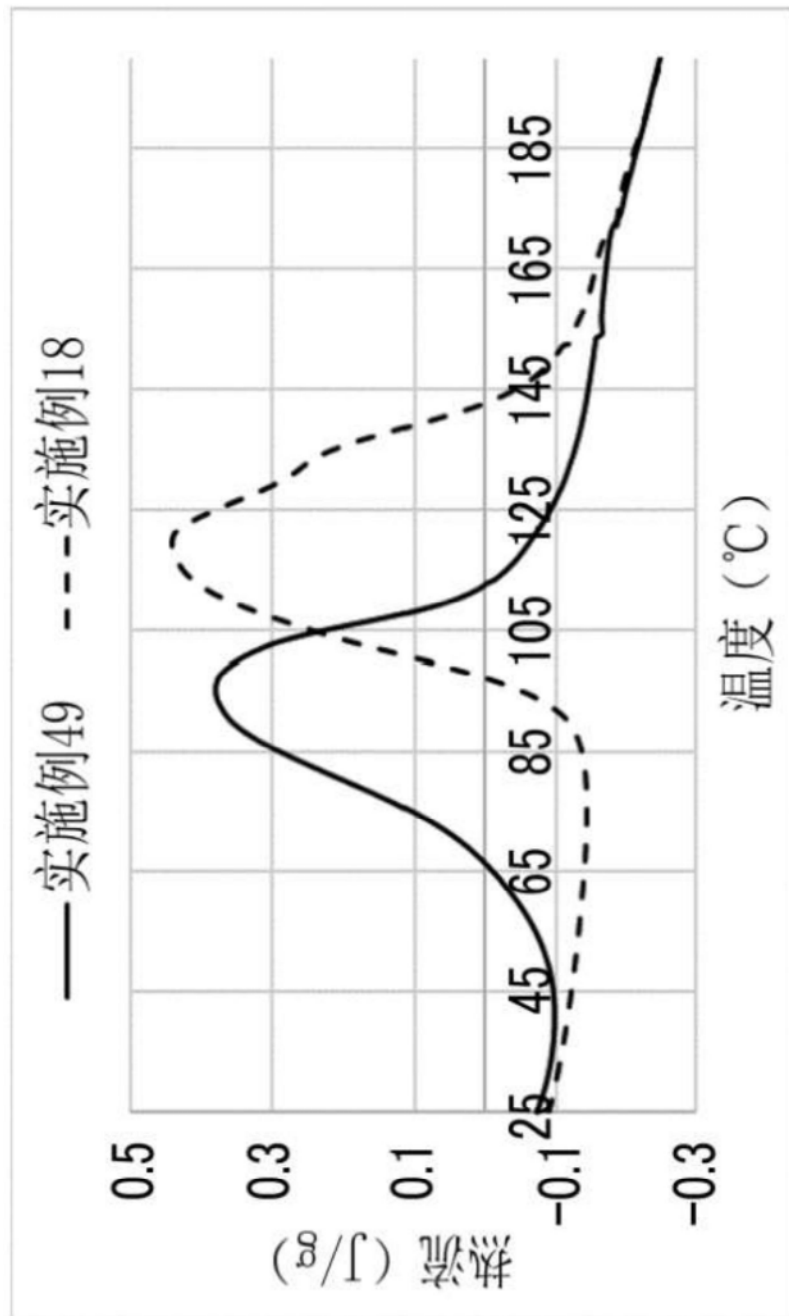


图6